JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

94487

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 57.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1898.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des siebenundfunfzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(15. Januar 1898.)

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXXV. Ad. Claus und O. Jäck: Ueber Chlor- und Bromderivate des β-Naphtylamins 1

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

68. E. Ljubarsky: Ueber die flüssigen Fettsäuren des Seehundsfettes 19

69. Alex. Tscherbakoff und Alex. Saytzeff: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Elaïdinsäure 27

70. Al. Bogorodsky: Ueber den dreiwerthigen Alkohol aus Allyldipropylcarbinol 35

71. Mich. Saytzeff (jun.): Ueber das Methyldiäthyläthylen 38

72. Al. Bogorodsky und J. Ljubarsky: Ueber das Allyläthylphenylcarbinol 41

Zweites Heft.

(7. Februar 1897.)

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXXVI. Ad. Claus und H. Besseler: Zur Kenntniss des β-Naphtochinolins 49

CLXXXVII. Ad. Claus und P. Imhoff: Zur Kenntniss des α- oder (1)-Naphtochinolins 68

CLXXXVIII. Ad. Claus: Ueber die Structurbeziehungen der beiden Naphtochinoline 85

W. Markownikoff: Parapseudopropylnaphtensäure (Hexahydrocuminsäure) 95

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

73. Al. Gnedin: Ueber Allylmethyltertiärbutylcarbinol 104

R. Walther: Zur Kenntniss ungesättigter Kohlenwasserstoffe. (Vorläufige Mittheilung) 111

Drittes und viertes Heft.

(17. März 1898.)

Mit einer Tafel.

A. C. Geitel: Ueber die Zersetzung der Triglyceride durch verdünnte Säuren. (Mit einer Tafel) 113

W. Euler: Ueber eine Synthese und die Constitution des Isoprens 132

G. Ponzio: Oxydation der Hydrazone. (I. Mittheilung) . . 160

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXIII. R. Walther und A. Schlossmann: Ueber eine neue Methode der Desinfection 173

W. Hentschel: Zur Heumann'schen Indigosynthese . . . 198

J. Altschul: Ueber p-Oxyphenylhydrazin 202

J. Seidel: Ueber Jodsubstitutionsprodukte einiger aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren. (Vorläufige Mittheilung) 204

H. Weissbach: Zur Kenntniss des „Benzolazocyanessigesters". (Vorläufige Mittheilung) 206

R. Schneider: Nachträgliche Notiz üb. das Natrium-Sulfochromit 208

Fünftes, sechstes und siebentes Heft.

(22. April 1898.)

Seite

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXIV. O. Zwingenberger und R. Walther: Beiträge zur Kenntniss isomerer Methenyl-phenyl-tolyl-amidine 209

O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile. (1. Mittheilung) . . 232

Th. Zincke: Ueber Ketochloride und o-Diketone des Azimidobenzols 319

L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls 330

A. Michael: Ueber das Verhalten von Benzaldehyd gegen Phenol 334

Achtes und neuntes Heft.

(4. Juni 1898.)

W. Vaubel: Ueber die Molekularassociation flüssiger Körper 337

J. Troeger und V. Hornung: Ueber Derivate des symmetrischen Triazins 357

F. Blum und W. Vaubel: Ueber Halogeneiweissderivate, II. 365

Zur Erinnerung an Rudolf Schmitt. (E. v. Meyer). . . 397

Zehntes und elftes Heft.

(30. Juni 1898.)

O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile. (2. Mittheilung) . . . 409

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

74. N. Kromer: Beitrag zur Kenntniss der Jalapinolsäure 448

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXV. C. Engelhard: Ueber Condensationen der Isatinsäure zu Derivaten der Cinchoninsäure. . . . 467

XXVI. A. Lottermoser: Ueber colloïdales Quecksilber 484

G. Bode: Erwiderung auf die Abhandlung des Hrn. L. Marchlewski: „Zur Chemie des Chlorophylls“ 488

J. Ziegler: Ueber Veilchenöl aus Lemongrasöl 493

J. Seidel: Jodirungsprodukte aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren. (2. Mittheilung) 495

Zwölftes Heft.

(30. Juli 1898.)

Seite

Th. Salzer: Zu meiner Krystallwasser-Theorie 497

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXVII. R. Walther und A. Schlossmann: Ueber eine neue Methode der Desinfection (2. Abh.) 512

XXVIII. R. Walther und W. Bretschneider: Zur Kenntniss des p-Amidobenzaldehyds (II. Abhandlung) 535

XXIX. A. Lottermoser und E. von Meyer: Zur Kenntniss des colloïdalen Silbers. (2. Mittheilung) 540

R. Walther: Ein neuer Absaugkolben 544

Tr. Wolff: Ueber Darstellung des β-γ-Diphenylchinoxalins . 546

Tr. Wolff: Zwei Apparate für den Gebrauch im organisch-chemischen Laboratorium 547

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXXV. Ueber Chlor- und Bromderivate des β-Naphtylamins;

von

Ad. Claus und O. Jäck.[1])

Wie aus den Untersuchungen von Claus und Philipson[2]) hervorgeht, gelingt es nicht in der gleichen Weise, wie durch Brom aus dem β-Acetnaphtalid das (1—6)-Dibromderivat dargestellt wird, auch durch Einwirkung von Chlor die entsprechende (1—6)-Dichlorverbindung zu erhalten; vielmehr geht die Chlorirung des (2)-Acetnaphtalids in Eisessig-, Chloroform-Lösung u. dergl. immer nur bis zur Bildung des Mono-(1)-substitutionsproduktes und von diesem wird dann bei weiterem Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung das schön krystallisirende Tetrachlor-Additionsprodukt erzeugt.

Wird dagegen in die Auflösung von β-Naphtylamin als Sulfat in 80procent. Schwefelsäure unter Eiskühlung Chlor (2 Mol.) eingeleitet, so entsteht ein Dichlornaphtylamin, das sich jedoch nach unseren Untersuchungen als die (5—8)-Dichlor-2-amidoverbindung des Naphtalins definirt hat.

Demgegenüber warf sich die interessante Frage auf, ob die Bromirung des β-Naphtylamins in Schwefelsäure in dem

---

[1]) Oskar Jäck, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1892.

[2]) Dies. Journ. [2] 43, 58 ff.

gleichen Sinne verlaufen, ob auch hier die Stellung der eintretenden Bromatome eine andere, wie beim Bromiren in Eisessiglösung, werden würde. Wie erwartet, hat sich ergeben[1]), dass dieses nicht der Fall ist, sondern dass die Bromirung immer in demselben Sinne, d. h. auch in Schwefelsäurelösung, unter Besetzung der Stellen 1 und 6 erfolgt.

Zu den betreffenden Versuchen wurde β-Naphtylaminsulfat fein angerieben in sein 100faches Gewicht 80proc. Schwefelsäure eingetragen und, da sich zeigte, dass auch bei starkem Schütteln eingetropftes Brom an den Berührungsstellen oxydirend und verharzend einwirkt, so wurde — übrigens auch, um unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen, wie bei der Reaction mit Chlor, zu arbeiten — durch die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit ein mit Bromdämpfen gesättigter, trockner Luftstrom hindurchgesaugt. Dadurch gelang es, wie gesagt, in ziemlich guter Ausbeute und glatter Reaction das (1—6)-Dibrom-(2)-amidonaphtalin zu erhalten und also in schlagendster Weise definitiv zu constatiren, dass hier für die Einwirkung von Brom ganz anders orientirende Verhältnisse maassgebend sind, als sie bei der Einwirkung von Chlor zur Geltung kommen. — Im Uebrigen ist aber der Verlauf der Bromirung in Schwefelsäure doch auch nicht der gleiche, wie in Eisessig u. s. w., denn wenn man das einfach bromirte β-Naphtylamin, welches nachgewiesenermaassen beim Bromiren in Eisessig u. s. w. als erstes Produkt entsteht, also das (1)-Brom-2-naphtylamin in Schwefelsäure der weiteren Einwirkung von Brom aussetzt, dann vollzieht sich nicht, wie in Eisessig- oder Chloroformlösung, glatt die Weiterbromirung, im Gegentheil, dann erhält man keine Spur der im anderen Fall entstehenden (1—6)-Dibromverbindung und, soweit das Material nicht verharzt ist, lässt sich überhaupt als krystallisirende Substanz nur unverändertes Monobromnaphtylamin wiedergewinnen. Ebenso aber tritt dem entsprechend andererseits beim Bromiren des β-Naphtylamins in Schwefelsäurelösung offenbar von vornherein gleich die zweifache Bromirung auf einmal ein, denn wenn man den Bromirungsversuch unterbricht, sobald erst 1 Mol. zur Einwirkung

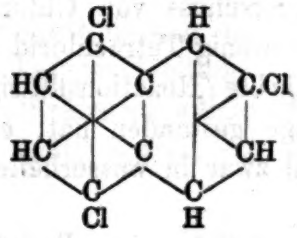
[1]) Inzwischen ist von Michaelis, Ber. 26, 2721, auch in Salzsäurelösung die Bromirung des β-Naphtylamins ausgeführt und dabei als Produkt das (1—6)-Dibromderivat erhalten worden.

gebracht ist, so findet man doch nur das bei 121° schmelzende (1—6)-Dibromnaphtylamin vor, während die entsprechende Menge β-Naphtylamin noch unangegriffen geblieben, also unverändert ist, aber keine Spur einer Monobromverbindung ist nachzuweisen.

Stellt man den analogen Versuch der Einwirkung von Chlor auf Mono-(1)-chlor-, resp. Mono-(1)-brom-β-naphtylamin in Schwefelsäurelösung an, so ist auch hier eine weitere glatte Substitution dieser Verbindung nicht zu erzielen; und dem entsprechend wird auch beim Chloriren des β-Naphtylamins in Schwefelsäurelösung, wie wir wiederholt constatirt haben, ein Monochlorderivat als erstes intermediäres Produkt nicht gebildet, ist wenigstens in keinem Stadium der Chlorirungsreaction, auch nicht in geringster Menge, nachzuweisen. Es entsteht also auch beim Chloriren sogleich auf einmal das Dichlorsubstitutionsprodukt, und während demnach in dieser Beziehung der Einfluss der Schwefelsäure als Lösungsmittel auf die Substitution für beide Halogene der gleiche ist, nämlich eine auf einmal erfolgende Doppelsubstitution beider bedingt, stellt sich andererseits, wie oben gezeigt, in Bezug auf die Orientirungsverhältnisse der Einfluss, welchen die Anwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel ausübt, für die beiden Halogene Chlor und Brom durchaus und principiell verschieden.

Den von Claus und Philipson für das von ihnen in Schwefelsäurelösung erhaltene Dichlornaphtylamin erbrachten Stellungsnachweisen als (5—8)-Dichlor-(2)-amidoverbindung[1]) haben wir noch eine weitere Ortsbestimmung hinzugefügt, indem wir die Amidogruppe vermittelst der Diazoreaction durch Chlor ersetzt und die so erhaltene Trichlorverbindung als

(2. 5. 8.)-Trichlornaphtalin:



[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 43, 60ff.

intendificirt haben. Bei der Umsetzung der aus dem Amin in normaler Weise erhaltenen Diazoverbindung mit Kupferchlorür entsteht in guter Ausbeute das Trichlorprodukt, das durch Destillation mit Wasserdampf, Ausschütteln mit Natronlauge (zum Entfernen von etwa vorhandenem Phenol) und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 67°—68° bildet. Bei der Sublimation liefert dieses Präparat ebenfalls wieder schöne farblose Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt zu 69° festgestellt wurde. Bei der Chlorbestimmung ergab sich folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_3$:	Gefunden:
Cl	46,0	45,9 %.

Nach allen Eigenschaften ist diese Verbindung identisch mit dem Trichlornaphtalin, welches von Armstrong und Wynne[1]) aus der (1)-Naphtylamin-(4—7)-disulfonsäure durch Austausch der 3 Substituenten gegen Chlor dargestellt, und für welches von diesen Autoren der Schmelzp. 65°—67° angegeben ist.

Sodann haben wir das eingehendere Studium des von Claus und Philipson[2]) dargestellten

(1)-Chlor-(2)-acetnaphtalidtetrachlorids

aufgenommen.

Diese schön krystallirende, bei etwa 140°—145° unter Zersetzung schmelzende Verbindung wird am besten, nahezu in quantitativer Ausbeute, gewonnen, wenn man unter guter Eiskühlung in die Chloroformlösung des (o—α)-Chlor-β-acetnaphtalids genau die berechnete Menge Chlor, unter Vermeidung eines Ueberschusses, einleitet. Es scheidet sich dann das Additionsprodukt in schneeweissen, vollkommen reinen Krystallen reichlich aus. — Wird dagegen bei etwa + 10° ein Ueberschuss von Chlor eingeleitet, dann krystallisirt alsbald nur wenig Tetrachlorid aus und erst nachdem die citronengelb gefärbte Reactionsflüssigkeit im geschlossenen Gefäss einige Tage gestanden hat, erhält man mehr von der Verbindung, und zwar in wasserhellen Pyramiden auskrystallisirt; lässt man

[1]) Chem. Centralbl. 1890, 646.
[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 43, 58.

aber die Lösung an der Luft eindunsten, dann resultirt ausschliesslich ein gelbes Harz, aus dem etwas in krystallinischer Form zu gewinnen bis jetzt nicht gelungen ist.

Schon Claus und Philipson haben hervorgehoben, dass man aus Alkohol dieses Tetrachlorid nicht umkrystallisiren kann, da es sich beim Behandeln mit diesem Lösungsmittel unter Salzsäureentwicklung zersetzt und dann schliesslich nur roth bis braun gefärbte, verharzte, mehr ölige Massen wiedererhalten lässt. Aehnlicher Art sind auch die Produkte, die aus der Behandlung mit Kali oder Natron in alkoholischer Lösung hervorgehen; weder in der Kälte und noch weniger in der Wärme gelingt es, solange Alkohol mit in's Spiel kommt, definirbare Substanzen in nennenswerther Menge zu erzielen, und erst seitdem wir die Alkalien in reinwässriger Lösung zur Einwirkung gebracht haben, ist es möglich geworden, fassbare, krystallisirende Umsetzungsderivate aus dem Tetrachloradditionsprodukt der Untersuchung zugänglich zu machen; und zwar verläuft die Einwirkung der wässrigen Alkalien wesentlich in zwei verschiedenen Richtungen, je nachdem man mit einem Ueberschuss von Alkali und in der Hitze, oder mit den genau zur Abspaltung von einem, resp. zwei Molekülen Salzsäure sich berechnenden Mengen des Alkalis und bei gemässigter Temperatur arbeitet.

Wird das (1)-Chlor-(2)-acetnaphtalidtetrachlorid mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge gekocht, so färbt sich bald die ganze Masse intensiv roth, und nach etwa halbstündigem Kochen ist das zur Reaction gebrachte Material zum weitaus grössten Theil in Lösung gegangen und nur ein verhältnissmässig recht geringer Rückstand, aus einer rothen, harzigen Masse und geringen Mengen eines krystallinischen Pulvers bestehend, ist ungelöst zurückgeblieben. — Diese letztere Verbindung rührt offenbar davon her, dass nicht überall die Einwirkung des grösseren Ueberschusses Alkali zur Geltung kam; sie ist weiter unten beschrieben als das Präparat, welches aus dem Produkt der Einwirkung von 2 Mol. Natron auf das Tetrachlorid durch Entacetylirung entsteht.

Das Hauptprodukt, welches durch überschüssige Natronlauge beim Kochen aus dem Tetrachlorid gebildet wird, be-

findet sich als Natriumverbindung in der rothen Reactionsflüssigkeit gelöst und fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Salzsäure unter Entfärbung der Lösung als citronengelber, flockiger Niederschlag. Diese Verbindung, die sich nach dem Auswaschen und Trocknen bei der qualitativen Prüfung zunächst als stickstofffrei erwies, ist in Wasser, aber auch in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Petroläther etc., nur wenig löslich und kann überhaupt nicht wohl auf nassem Weg gereinigt und umkrystallisirt werden. Dagegen besitzt sie sehr grosse Sublimationsfähigkeit und sublimirt etwa gegen 100° zu prachtvollen, gelben, meist federförmig verzweigten Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 120° bräunen und bei gesteigerter Temperatur zu einer harzigen Masse zerfliessen. — Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung kaum flüchtig, entwickelt in der Wärme einen schwachen chinonartigen Geruch und löst sich in wässrigen Alkalien, auch in Ammoniak, mit Leichtigkeit zu dunkelrothen Flüssigkeiten, die offenbar die Alkalisalze enthalten.

Zu erwähnen ist noch, dass sich die neue Verbindung noch am besten in geschmolzenem Naphtalin auflöst und aus derartigen erstarrten Lösungen beim Auflösen des Naphtalins in Alkohol in schönen, goldgelben Krystallblättchen als Rückstand erhalten wird.

Die analytischen Resultate, welche Dr. Jäck bei der Verbrennung und bei der Chlorbestimmung unseres Präparats erhalten hat, schliessen die naheliegende Voraussetzung, dass wir es in ihm mit einem gechlorten Naphtochinon oder überhaupt mit einer noch den Naphtalinkern enthaltenden Verbindung zu thun hätten, mit Bestimmtheit aus, weisen dagegen auf die Zusammensetzung eines Indenderivats etwa der Formel:

$C_9H_5ClO_2$ hin.

	Berechnet für $C_9H_5ClO_2$:	Gefunden:
C	59,8	59,7 %
H	2,7	3,2 „
Cl	19,7	20,2 %—20,5 %

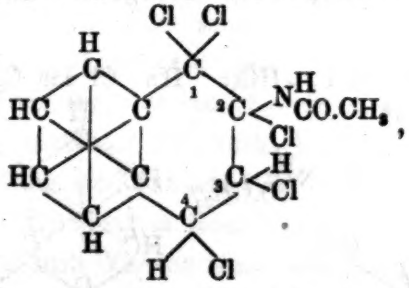
Das Natriumsalz ist in Wasser recht leicht löslich und krystallisirt nur aus ganz concentrirter, tiefdunkelrother Lösung in Form kleiner, blutrother Nadeln.

Das Baryumsalz dagegen ist schwerer löslich und scheidet sich aus den heiss bereiteten Lösungen beim Erkalten in kupferfarbigen Krystallnadeln ab, deren Baryumgehalt (zu 26% bis 27 % bei vorläufiger Bestimmung gefunden) sich allerdings ebenso gut, wie auf die oben gegebene Zusammensetzung eines Indenderivats, auch auf die Chlornaphtochinonformel beziehen liesse.

Uebrigens ist das eingehendere Studium dieser interessanten Verbindung wieder aufgenommen, und so mögen weitere Betrachtungen für später vorbehalten bleiben.

Erwärmt man das Tetrachlorid mit der für die Abspaltung von genau einem Molekül Chlorwasserstoff sich berechnenden Menge Natronlauge in ziemlich concentrirter, wässriger Lösung unter stetigem Schütteln des Gefässes, so färbt sich die Flüssigkeit nur ganz schwach roth und löst überhaupt nur sehr wenig von der suspendirt bleibenden organischen Substanz auf, die während der Reaction eine graurothe Farbe annimmt. Wenn man etwa eine Stunde lang die Masse digerirt hat, ist die Reaction vollendet, und je nach der Temperatur, bei der sie ihren Verlauf genommen hat, sind es hauptsächlich drei isomere Substanzen, die als Produkte erhalten werden.

Theoretisch leiten sich für die folgende Formel des (1)-Chlor-(2)-acetnaphtalid-Tetrachlorids:

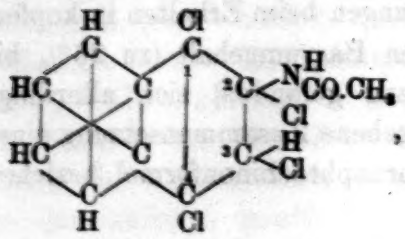


unter der Voraussetzung, dass das sich abspaltende Salzsäuremolekül immer nur von einem Wasserstoffatom und einem Chloratom gebildet werden kann, die zu einander in Ortho- oder in Para-Beziehung stehen, vier verschiedene Möglichkeiten ab, wie das die folgenden vier Schemata der sich demgemäss als mögliche Produkte ableitenden vier isomeren

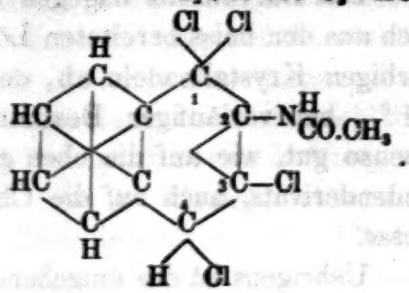
Dichlor-(2)-acetanilid-Dichloride

ausdrücken:

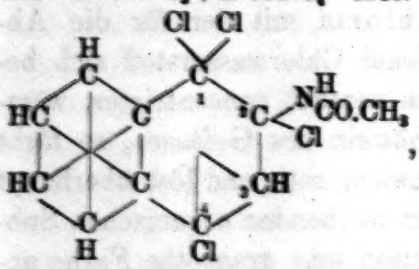
I. Cl von C_1 + H von C_4 = HCl:



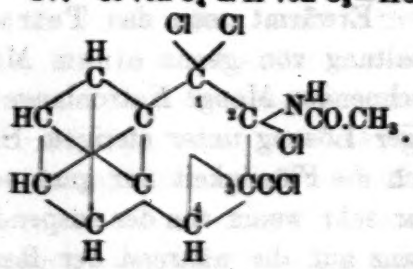
II. Cl von C_2 + H von C_3 = HCl:



III. Cl von C_3 + H von C_4 = HCl:

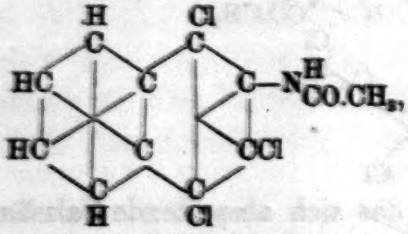


IV. Cl von C_4 u. H von C_3 = HCl:

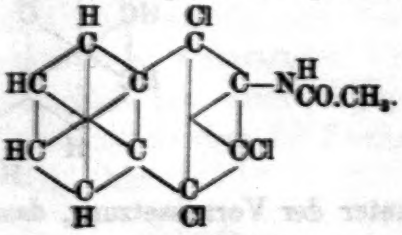


Diese vier isomeren Dichlor-(2)acetnaphtalid-Dichloride bilden zwei, ihrem Verhalten nach wesentlich verschiedene Klassen von Dichloriden. Die den Formeln I und II entsprechenden Verbindungen können noch einmal glatt Salzsäure abspalten so, dass beide in das nämliche (1.3.4)-Trichlor-(2)-acetnaptalid übergehen nach den folgenden Schemata:

Ia. Cl von C_2 + H von C_3 = HCl:



IIa. Cl von C_1 + H von C_4 = HCl:



Die den Formeln III und IV entsprechenden Verbindungen dagegen können nur unter tiefergehender Zersetzung Salzsäure entwickeln.

Dass von den drei weiter unten beschriebenen Dichloracetnaphtaliddichloriden, die wir aus dem Tetrachlorid erhalten haben, zwei die durch die Formeln I und II ausgedrückten

Verbindungen der ersten Klasse repräsentiren, während das dritte erhaltene Dichlorid einer der durch die Formeln III und IV dargestellten Verbindungen der zweiten Klasse entspricht, das geht unzweifelhaft aus dem Verhalten der einzelnen Verbindungen bei ihren unter Salzsäureentwicklung verlaufenden Zersetzungsreactionen hervor. Welche specielle Structur aber jeder einzelnen der drei Isomeren zukommt, das lässt sich aus dem bis jetzt Bekannten noch nicht mit gleicher Sicherheit ableiten.

Wie schon angedeutet, spielt die Temperatur, bei welcher die Einwirkung von 1 Mol. Natron auf das Tetrachlorid durchgeführt wird, eine wesentliche Rolle dabei, welches von den isomeren Dichloracetnaphtaliddichloriden in grösserer Menge entsteht. Wird für die Umsetzung die Temperatur bei etwa 60° gehalten, so dass sie 65° nicht übersteigt, dann bildet sich namentlich die eine Verbindung der ersten Klasse, die im Folgenden als A bezeichnet und durch ihren Schmelzp. 99°—100° charakterisirt ist — neben geringeren Mengen der der zweiten Gruppe dieser Dichloride angehörigen Isomeren (wir bezeichnen sie als B), die bei 154° schmilzt. — Lässt man dagegen die Natronreaction unter Steigerung der Temperatur auf etwa 80° verlaufen, dann wird von A nur sehr wenig gebildet und neben der jetzt in besserer Ausbeute auftretenden Isomeren B vom Schmelzp. 154° entsteht die dritte, wieder der ersten Gruppe der Dichloride angehörende Isomere C, die durch den Schmelzp. 163° charakterisirt ist.

Was die Verarbeitung der Reactionsmassen zur Trennung und Reinigung der einzelnen Produkte betrifft, so ist dieselbe im Ganzen sehr einfach und zunächst für beide Reactionen dieselbe. Nachdem nach beendigter Reaction die ungelöst gebliebenen Produkte filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet sind, werden dieselben zuerst, um alles etwa noch unangegriffen vorhandene Ausgangsmaterial zu entfernen, mit mässig warmem Petroläther, in dem alle drei Chloride nahezu unlöslich sind, ausgezogen. Beim Behandeln des so erhaltenen und getrockneten Rückstandes mit Aether geht wesentlich A in Lösung, während B und C darin so gut wie unlöslich sind. Aus dem in Aether ungelöst gebliebenen Rückstand werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol endlich B und C gewonnen.

Dichlor-(2)-acetnaphtaliddichlorid A, 99°—100°.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, bildet diese Verbindung farblose, meist zu radientörmig angeordneten Gruppen zusammengelagerte Täfelchen, die sich durch ihre grosse Unbeständigkeit auszeichnen und bald nachdem sie aus der ätherischen Lösung entfernt sind, an der Luft Zersetzung erleiden. Das reine Präparat zeigt den Schmelzpunkt 99°—100° und gab bei der Chlorbestimmung folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{12}H_9Cl_4NO$:	Gefunden:
Cl	43,69	43,5 %

Untersucht man das bei der Zersetzung unter Salzsäureentwicklung sich bildende, verharzt erscheinende Produkt etwas genauer, so lassen sich aus demselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht die farblosen, glänzenden Nädelchen des (1.3.4)-Trichlor-(2)-acetnaphtalids herstellen, die als solches durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol, durch ihren bei 220° liegenden Schmelzpunkt und ihre Verseifbarkeit zu (1.3.4)-Tribrom-(2)-naphtylamin charakterisirt sind.

Dichlor-(2)-acetnaphtalid-Dichlorid B, 145°.

In der bereits erwähnten Weise dargestellt, krystallisirt diese Verbindung aus Alkohol in prachtvollen, wasserhellen Pyramidchen, die dem monoklinen System angehören dürften. In Petroläther, wie auch in Aether ist sie so gut wie unlöslich und unterscheidet sich von A auch durch ihre grössere Beständigkeit, denn sie erleidet erst beim Erhitzen auf ihren Schmelzp., 145°, Zersetzung. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich allerdings ebenfalls Salzsäure, aber aus dem harzigen Zersetzungsprodukt lässt sich keine Spur von Trichloracetnaphtalid isoliren, sodass hiernach diesem Dichlorid eine, der auf S. 8 unter III und IV aufgeführten Constitutionsformeln zuzuschreiben ist. — Beim längeren Aufbewahren zersetzten sich übrigens allmählich auch die schönen Krystalle dieser Verbindung, indem sie zu einer braunen, schliesslich fast

schwarzen Masse verharzen. — Die Chlorbestimmung des reinen Präparates ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_9Cl_4NO$:	Gefunden:
Cl	43,69	44,1 %.

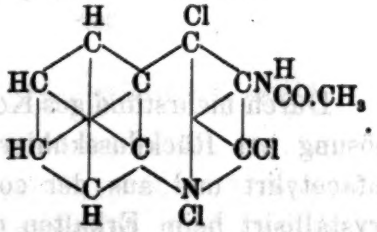
Dichlor-(2)-acetnaphtalid-Dichlorid C, 163°.

Entsteht, wie gezeigt, zugleich mit dem Isomeren B, wenn die Zersetzung des Tetrachloradditionsproduktes mit 1 Mol. Natron sich bei 80° etwa vollzieht. Aus Alkohol bilden sich dicke, am Rande gezackte Aggregate von prismatischen Krystallen, deren Schmelzp. 163° ist. — An Beständigkeit steht diese Verbindung etwa zwischen den Isomeren A und B. Ihre Krystalle bräunen sich an der Luft nach einiger Zeit, und beim Erhitzen beginnt etwa bei 100° eine Salzsäureentwicklung, nach deren Beendigung sich aus dem mit Harz durchsetzten Zersetzungsprodukt mit Leichtigkeit die bei 220° schmelzenden, charakteristischen Krystalle des Trichloracetnaphtalides gewinnen lassen. — Welche von den beiden, oben S. 8 unter I und II aufgeführten Structurformeln diesem Dichlorid C als der beständigeren Verbindung, und welche der leichter zerfallenden Isomeren A zuzuschreiben ist, dürfte vor der Hand wohl noch nicht zu entscheiden sein.

Die Chlorbestimmung dieser Verbindung hatte folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_{12}H_9Cl_4NO$:	Gefunden:
Cl	43,69	43,53 %.

(1.3.4)-Trichlor-(2)-acetnaphtalid:



Ausser in der bereits oben beschriebenen Weise durch Zersetzung der beiden Dichloracetnaphtalid-Dichloride A und C erhält man diese Verbindung auch als directes Umsetzungsprodukt unmittelbar aus dem (1)-Chlor-(2)-acetnaphtalid-Tetrachlorid durch Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure auf einmal, wenn man das Tetrachlorid mit 2 Mol. Natron zur Umsetzung

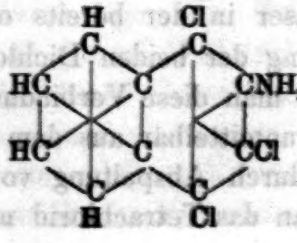
bringt, und zwar am besten so, dass man das Reactionsgemisch nach Zugabe einer kleinen Menge Alkohol etwa 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. — Es bildet sich unter diesen Umständen zwar immer in nicht unerheblicher Menge die oben (S. 6) beschriebene Chloroxyinden-Verbindung, an der durch Bildung ihres Natriumsalzes bewirkten intensiven Rothfärbung der wässrigen Lösung unverkennbar. Aber ausserdem verläuft die Reaction, wie es scheint, rasch und glatt, und im Uebrigen ist dieses in die wässrige Lösung gehende Nebenprodukt leicht vollständig von dem ungelöst bleibenden Hauptprodukt zu entfernen, das man nach dem erschöpfenden Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Ausziehen mit Petroläther und mit Aether nur aus heissem Alkohol umzukrystallisiren braucht, um in den ersten Fractionen der Krystallisation das durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Alkohol ausgezeichnete Trichloracetnaphtalid gleich rein, mit dem Schmelzp. 220° zu erhalten, — während aus den alkoholischen Mutterlaugen in den später erfolgenden Krystallisationen das leichter lösliche Entacetylirungsprodukt unseres Acetnaphtalids gewonnen wird: das (1. 3. 4)-Trichlor-(2)-naphtylamin, das in geringer Menge als Nebenprodukt der verseifenden Wirkung der Natronlauge seine Bildung zu verdanken hat.

Das Trichloracetnaphtalid krystallisirt, wie erwähnt, in farblosen, glänzenden Nädelchen, die an der Luft durchaus beständig sind und bei 220° schmelzen. Eine Chlorbestimmung ergab Herrn Dr. Jäck folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{12}H_6Cl_3NO$:	Gefunden:
Cl	36,8	36,7 %.

Durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler wird diese Acetverbindung glatt entacetylirt und aus der concentrirten, alkoholischen Lösung krystallisirt beim Erkalten das

(1. 3. 4)-Trichlor-(2)-naphtylamin:



in feinen, schneeweissen Nädelchen aus, die bei 175° schmelzen. Im Wesentlichen aus demselben Trichlornaphtylamin besteht das schon oben erwähnte Nebenprodukt, das bei der Einwirkung von überschüssiger Natronlauge auf Tetrachlorid in der Siedehitze als in Natronlauge unlösliche Substanz entsteht und beim Umkrystallisiren aus Alkohol leicht die reinen, bei 175° schmelzenden Krystallnädelchen gewinnen lässt. — Beim Kochen mit Eisessig gehen diese Krystalle in die bei 220° schmelzenden Nadeln der im vorigen Kapitel beschriebenen Acetverbindung über. — Im Uebrigen ist die Verbindung recht beständig und scheint namentlich auch der Diazotirung nur schwer zugänglich zu sein.

Die weitere Untersuchung dieses in mancherlei Beziehung interessanten Trichloramins wird eben fortgesetzt. Und dazu sei vorläufig bemerkt, dass auch das (o-α)-Brom-β-acetnaphtalid beim Einleiten von Chlorgas in seine abgekühlte Chloroformlösung mit Leichtigkeit 4 Chloratome addirt und so das

(1)-Brom-(2)-acetnaphtalid-Tetrachlorid:

$$\overset{1.}{\mathrm{Br}}\cdot\mathrm{C_{10}H_6}\cdot\overset{2.}{\mathrm{N}}\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \diagdown\\ \mathrm{COCH_3}\end{matrix}\cdot\overset{1.2.3.4.}{\mathrm{Cl_4}},$$

in farblosen Krystallen erhalten lässt, die im Allgemeinen dem entsprechenden Chloracetnaphtalid-Tetrachlorid sehr ähnlich sind und bei 115° unter Salzsäureentwicklung schmelzen.

Bei einer vorläufigen Halogenbestimmung fand Dr. Jäck den Gesammtgehalt von Chlor + Brom entsprechend den folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}Cl_4BrNO$:	Gefunden:
4AgCl + AgBr	187,6	187,0 %.

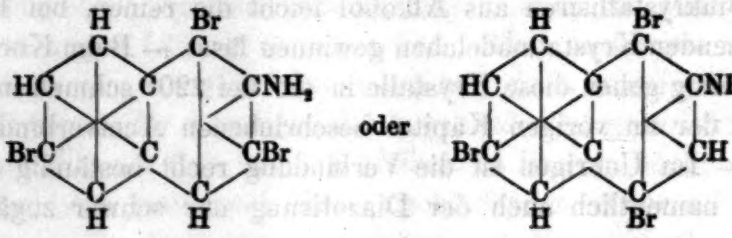
Auch das weitere Studium dieser Verbindung bleibt vorbehalten.

(1. 6. 4.)-Tribrom-(2)-naphtylamin und (6. 4.)-Dibrom-(1. 2)-naphtochinon. (?)

Für das durch weiteres Bromiren des (1. 6)-Dibrom-(2)-naphtylamins am besten in Chloroformlösung entstehende Tribrom-β-naphtylamin hatten die Entdecker[1]) dieser Verbindung durch die Oxydation derselben zu β-Bromphtalsäure

[1]) Claus u. Philipson, dies. Journ. [2] 43, 57.

(Schmelzp. des Anhydrids = 106°) bereits festgestellt, dass in ihr das dritte Bromatom wieder an den amidirten Ring des Naphtalinkernes angelagert ist, so dass also für sie nur noch die Wahl zwischen den beiden folgenden Structurformeln offen bleibt:

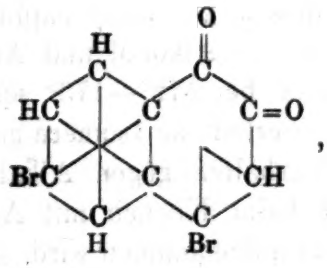


Die von uns wieder aufgenommenen Versuche, der Lösung dieser Frage auf dem Wege der Diazotirung näher zu treten, d. h. durch Austausch der Amidogruppe gegen andere Bindungsformen zu bekannten und genau definirten Naphtalinderivaten zu gelangen, haben bislang den in diesem Sinne positiven und direct entscheidenden Nachweis dafür, dass das dritte Bromatom so, wie es in den diesem Kapitel überschriebenen Formeln ausgedrückt ist, die Stellung „4" einnimmt, allerdings noch nicht geliefert, dürften aber doch andererseits auf Grund der indirecten Schlussfolgerung, die sich zwingend aus bestimmten negativen Resultaten ergiebt, kaum einen Zweifel daran gestatten, dass die Stellung, welche von dem dritten Bromatom eingenommen wird, die Stellung „3" nicht sein kann.

Verläuft im Allgemeinen der Process der Diazotirung unseres Tribromnaphtylamins, wenn unter den üblichen Vorsichtsmassregeln bei 0° ausgeführt, durchaus normal und glatt, so lässt sich das Gleiche von der Umsetzung der Diazosalze nicht sagen, vielmehr tritt bei der Umsetzung des Diazosulfats ebenso wie des Diazochlorids, resp. -bromids in noch höherem Grade, als es auch für die Diazoderivate des (1—6)-Dibrom-β-naphtylamins schon früher von Claus und Philipson constatirt worden ist, die Neigung hervor, unter Oxydation die Bindung der (1)- und (2)-Stellung in die β-Chinonbindung übergehen zu lassen. — In Folge dessen ist uns denn bisher der einfache Austausch der Amidogruppe einzig nur gegen Wasserstoff — also unter Bildung von (1—4—6)-Tribromnaphtalin —

gelungen, und auch dieser verläuft nur dann glatt, ohne Nebenreaction, wenn das trockne, aus der Diazotirungslösung abgeschiedene Diazosulfat mit absolutem Alkohol zur Umsetzung gebracht wird; in allen anderen Fällen ging, wenn nicht ausschliesslich, so doch in vorwiegender Menge

(4—6)-Dibrom-(1—2)-Naphtochinon:



,

als Produkt aus der Umkochungsreaction hervor.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden z. B. 10 Grm. Tribromnaphtylamin mit etwa 40 Grm. concentrirter Salzsäure zu einem feinen Brei angerieben und in die mit noch etwas Wasser verdünnte und auf 0° abgekühlte Masse ein geringer Ueberschuss von Natriumnitrit in concentrirter, wässriger, gleichfalls abgekühlter Lösung unter beständigem Durcharbeiten der Masse in immer kleinen Portionen nach und nach eingetragen. Nach beendigter Zugabe des Nitrits bleibt das Ganze noch einige Stunden in niedriger Temperatur sich selbst überlassen, und wenn die dann ganz klare, goldgelbe Lösung mit der etwa 20fachen Menge Wasser gekocht wird, dann scheidet sich das Chinon in Form eines orangegelben, flockigen Produktes in nahezu berechneter Menge aus. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. nicht sehr löslich und krystallisirt aus einer heissgesättigten Petrolätherlösung in glänzenden, orangegelben Nädelchen oder Blättchen, die sich an der Luft namentlich unter Einwirkung des Lichtes ziemlich rasch bräunen. Auch beim Erhitzen in der Capillare beginnen sie bereits bei 120°—130° sich zu schwärzen, und etwa bei 200° schmelzen sie unter vollständiger Zersetzung.

Die aus Petroläther umkrystallisirte Substanz ergab Herrn Dr. Jäck bei der Analyse das folgende Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_4Br_2O_2$:	Gefunden:
Br	50,63	50,64 %.

Aus den Untersuchungen von Zincke und Weltner[1]) ist schon ein Dibrom-β-naphtochinon bekannt, das aus dem β-Naphtochinon durch zweimaliges, successive erfolgendes Bromiren, also direct nur durch Bromiren des (3)-Brom-(1—2)-naphtochinons dargestellt und von seinen Entdeckern als das (3—4)-Dibromderivat des β-Naphtochinons definirt worden ist. Von diesem Dibrom-β-naphtochinon, das in rothen Tafeln krystallisirt, in Alkohol und Aether zwar auch nur wenig löslich ist, aber bei 172°—173° schmilzt, unterscheidet sich nun das von uns erhaltene Isomere ganz wesentlich und principiell durch sein Verhalten gegen Alkalien, insofern unser Dibromchinon weder beim Kochen mit Aetzalkali, noch mit Ammoniak in Lösung aufgenommen wird, sondern erst bei länger anhaltendem Erhitzen allmählich verharzt und, ohne ein greifbares Produkt zu liefern, schliesslich zerstört wird. Diesem Verhalten unserer Verbindung gegenüber müssen aber namentlich die von Zincke und Weltner (a. a. O.) festgestellten Reactionen des (3)-Brom-β-naphtochinons: durch Alkali glatt in (3)-Brom-(2)-oxy-α-naphtochinon übergeführt zu werden, und mit Ammoniak resp. Anilin in (3)-Brom-(2)-oxy-α-chinonimid, resp. -anilid überzugehen, von ausschlaggebender Bedeutung für die Auffassung der Stellungsbeziehungen erscheinen. Denn für diese charakteristischen Reactionen des (3)-Brom-(β)-naphtochinons, welche zum Theil das (3—4)-Dibrom-β-naphtochinon Zincke's nicht mehr zeigt, ist offenbar die Stellung (3) des Bromatoms und zum Theil auch das Nichtbromiren der Stellung (4) das Maassgebende, wenn man also für unser Tribromnaphtylamin dem dritten Bromatom und dem entsprechend für unser Dibromnaphtochinon dem zweiten Bromatom die Stellung (3) am Naphtalinkern zuschreiben wollte, dann wäre das Verhalten, welches unser Dibromchinon den Alkalien gegenüber zeigt, nicht wohl zu verstehen; denn dass durch ein zweites, an den anderen Ring des Naphtalinkerns in Stellung (6) gebundenes Bromatom die Reactionsfähigkeit der (3)-Brom-(1—2)-chinon-Gruppe so total aufgehoben, resp. verändert werden sollte, liesse sich doch nicht so einfach erklären, während es andererseits bei Annahme der Stellung (4) für das betreffende Brom-

[1]) Ber. 19, 2496.

atom in unserem Dibromchinon ganz selbstverständlich ist, dass dasselbe nicht die Reactionseigenschaften eines (3)-Brom-(1—2)-chinons besitzt.

Die Reduction des Chinons zu dem

Dibrom-β-hydrochinon der Structur: $\overset{4.\,6.}{Br_2}.C_{10}H_4.\overset{1.\,2.}{(OH)_2}$,

erfolgt nur bemerkenswerth schwierig, sie geht erst beim Erhitzen des Chinons mit wässriger Schwefligsäure unter Druck vor sich im Rohr bei 120°—130°. — Das Hydrochinon ist in heissem Wasser reichlich löslich und krystallisirt aus solcher Lösung beim Erkalten in feinen, farblosen, meist zu Flocken zusammengeballten, kleinen Nädelchen, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen zersetzen, ohne zu schmelzen.

Bei der Brombestimmung wurde von Dr. Jäck erhalten:

	Berechnet für $C_{10}H_8Br_2O_2$:	Gefunden:
Br	50,31	49,9 %.

Die wässrige Lösung dieses Hydrochinons wird durch Natronlauge und ebenso durch Eisenchlorid unter Bildung von Chinhydron grünviolett gefärbt; sie reducirt gleichfalls ammoniakalische Sibernitratlösung.

(1—4—6)-Tribromnaphtalin.

Wie bereits erwähnt, gelingt es, im Tribromnaphtylamin (S. 14) die Amidogruppe über die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, wenn man das isolirte trockene Diazosalz mit absolutem Alkohol zur Umsetzung bringt. — Für die Ausführung der Reaction wird beispielsweise folgendermassen verfahren: 5 Grm. Tribrom-β-naphtylamin werden mit 50 Grm. etwa 96procent. Alkohol zerrieben, der Masse ein Gemisch von 6 Grm. Schwefelsäurehydrat mit 30 Grm. desselben Alkohols zugegeben und das Ganze auf 0° abgekühlt. Unter beständigem Umrühren wird die berechnete Menge Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, eingetragen. Schon nach kurzer Zeit beginnt sich das Diazosulfat in Form eines goldgelben, krystallinischen Pulvers abzuscheiden, zur vollständigen

Beendigung der Reaction ist jedoch ein zwölfstündiges Stehen des Gemisches in der Kälte nöthig. Dann wird das ausgeschiedene Diazosalz abgesaugt, rasch auf dem Thonteller getrocknet und mit etwa der zwanzigfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufhört.

Aus der alkoholischen Lösung erhält man beim Eindunsten kleine, helle Krystallnadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast farblos, kaum mehr röthlich gefärbt sind und bei 98° schmelzen. — Aus heissem Wasser krystallisirt diese Verbindung in perlmutterglänzenden Blättchen und zeigt sich in den meisten gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Sublimiren bildet sie feine, weisse Nadeln, deren Schmelzp. bei 96°—98° liegt.

Eine Brombestimmung führte zu folgendem Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_5Br_3$:	Gefunden:
Br	65,7	65,4 %.

Wird die Diazotirung des Tribrom-β-naphtylamins in einer solchen Menge Alkohol vorgenommen, dass das Amin von vornherein gelöst ist und dass auch die gebildete Diazoverbindung gelöst bleibt, so scheidet sich schon bei längerem Stehen in der Kälte unter kaum merklicher Stickstoffentwicklung ein fast weisses, krystallinisches Produkt aus, das im Wesentlichen aus dem Tribromnaphtalin besteht. — Die davon getrennte, gelbe alkoholische Lösung liefert beim Kochen ein Gemisch von Dibromchinon und Tribromnaphtalin.

Freiburg i. B., im December 1897.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

68. Ueber die flüssigen Fettsäuren des Seehundsfettes;

von

Eugen Ljubarsky.

Das Fett des kaspischen Seehundes, welches vom Handlungshause „Gebrüder S. und P. Kusnezow" in Astrachan bezogen wurde, stellt eine röthliche Flüssigkeit von unangenehmem, thranigem Geruch dar. Bei der Aufbewahrung in offenen Gefässen oxydirt es sich unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs, bedeckt sich oberflächlich mit einer Haut, färbt sich dunkler und riecht noch widerlicher.

Nach dem Verseifen des Seehundsfettes mittelst alkoholischer Lösung von Kalihydrat und der Zerlegung der gebildeten Seife durch Schwefelsäure schwamm an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrte. Ein Versuch, das Oel durch Destillation mit Wasserdämpfen von flüchtigen Fettsäuren zu befreien, gab ein negatives Resultat, womit die Anwesenheit derselben ausgeschlossen ist.

Das aus dem Fettsäuregemisch dargestellte Bleisalz wurde wiederholt mit Aether behandelt, bis letzteres Lösungsmittel beim Verdunsten keinen nennenswerthen Rückstand hinterliess. Nachdem die Bleisalze auf angeführte Weise in die in Aether löslichen und unlöslichen getrennt worden waren, wurden die einen wie die anderen mittelst Salzsäure zersetzt.

Die aus den in Aether unlöslichen Bleisalzen erhaltene Fettsäure schmolz im Capillarrohr nach vorheriger Reinigung durch Krystallisation aus alkoholischer Lösung bei 59°—61° und erstarrte bei 58°—56°; durch wiederholte Umkrystallisation ging keine Aenderung im Schmelzpunkt vor sich.

Eine Analyse dieser Säure wurde nicht ausgeführt, aber der Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit des Bleisalzes derselben in Aether charakterisiren sie als Palmitinsäure.

In vorliegendem Versuche wurden 200 Grm. flüssiger und

40 Grm. fester Fettsäuren erhalten; mithin kommen auf die Gesammtmenge von 240 Grm. Fettsäuren ca. 17% feste und 83% flüssige Fettsäuren.

Zur Untersuchung der flüssigen, ungesättigten Fettsäuren wurde die Methode der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung angewandt. Zur Oxydation wurden 32 Grm. flüssiger Fettsäuren mit 32 Grm. Kaliumpermanganat und 16 Grm. Kalihydrat, welche in ungefähr 3 Litern Wasser gelöst waren, versetzt.

Nachdem die Mischung von den Oxyden des Mangans durch Filtration befreit war, wurde Schwefelsäure zum Filtrat hinzugegeben. Das Oxydationsprodukt schied sich hierbei in Gestalt eines voluminösen, flockigen Niederschlags aus, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde.

Befanden sich unter den durch Oxydation gebildeten Produkten Tetraoxysäuren, so mussten sich dieselben, wegen ihrer, wenn auch geringen Löslichkeit in Wasser, wenigstens zum Theil in der wässrigen Lösung befinden.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde das Filtrat von den abgeschiedenen Oxysäuren eingedampft, und der erhaltene Rückstand nach dem Auswaschen mit kleinen Mengen Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Derselbe gab bei der Bestimmung der Schmelztemperatur den Werth von 122°—125° und einen Erstarrungspunkt von 119°—115°; diese Daten entsprechen, wie weiter gezeigt werden soll, einem Gemenge von Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure. Demgemäss sind im Seehundsfett keine Säuren der Leinölsäurereihe enthalten.

In Anbetracht der Unlöslichkeit der Dioxystearinsäure in heissem Wasser unterwarf ich die gesammte Menge der durch Abscheidung mittelst Schwefelsäure erhaltenen Oxysäuren zur Trennung der erstgenannten Säure von ihren niederen Homologen der Extraction mittelst heissem Wasser. Diese Operation wurde sechs- bis siebenmal wiederholt, wobei jedesmal mehr als 1 Grm. Oxysäure ausgezogen wurde.

Sowohl der durch Extraction erhaltene Theil, als auch der verbleibende Rückstand wiesen nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol folgende Schmelzpunkte auf:

1. bei 120°—125°, erstarrte bei 115°—110°; 2. bei 122° bis 126°, erstarrte bei 117°—114°.

Die Analyse der einen wie der anderen Portion gab folgendes Resultat:

a) Analyse der in Wasser unlöslichen Oxysäure:

1. 0,1320 Grm. derselben gaben 0,3270 Grm. CO_2 u. 0,1370 Grm. H_2O.

b) Analyse der in Wasser löslichen Oxysäure:

2. 0,1265 Grm. derselben gaben 0,3085 Grm. CO_2 u. 0,1300 Grm. H_2O.
3. 0,2350 Grm. derselben gaben 0,5760 Grm. CO_2 u. 0,2445 Grm. H_2O.

	Berechnet		Gefunden:		
	für $C_{16}H_{32}O_4$:	für $C_{18}H_{36}O_4$:	1.	2.	3.
C	66,67	68,35	67,56	66,51	66,86 %
H	11,11	11,39	11,53	11,42	11,56 „

Die Analyse der ersteren Säure gab Zahlen, welche den zwischen Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure fallenden Werthen entsprechen; die Analysenwerthe der zweiten Säure kommen den für die Dioxypalmitinsäure berechneten Zahlen nahe. Aber die Analyse der Salze letzterer Säure gab wiederum Mittelzahlen, welche sich zwischen den für die Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure berechneten Werthen bewegen.

Das Kalksalz, welches durch Fällen des Natronsalzes mittelst Chlorcalcium erhalten wurde, gab folgendes Resultat:

0,4020 Grm. des bei 120° getrockn. Salzes gaben 0,0855 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden:
	für $(C_{16}H_{31}O_4)_2Ca$:	für $(C_{18}H_{35}O_4)_2Ca$:	
Ca	6,51	5,97	6,25 %.

Das Silbersalz wurde durch Fällen des Natronsalzes mit Silbernitrat erhalten und gab nach dem Trocknen im Exsiccator folgende Werthe:

1. 0,3365 Grm. des Salzes gaben 0,0895 Grm. Ag.
2. 0,4530 Grm. des Salzes gaben 0,1195 Grm. Ag.

	Berechnet		Gefunden:	
	für $C_{16}H_{31}O_4Ag$:	für $C_{18}H_{35}O_4Ag$:	1.	2.
Ag	27,34	25,53	26,69	26,38 %.

Hinsichtlich dessen, dass die angeführten Analysen stets Grössen aufwiesen, welche den Mittelzahlen zwischen Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure entsprechen, musste der Zweifel laut werden, ob nicht die erhaltene Säure eine Dioxymargarinsäure sei, da das Molekulargewicht derselben sich zwischen dem der beiden genannten Süuren befindet.

Eine derartige Voraussetzung wird auch durch die Schmelzpunkte der erhaltenen Säuren gestützt, welche ebenfalls Mittelwerthe der Schmelzpunkte bezeichneter Säuren aufwiesen. Um dieser Frage näher zu treten, wiederholte ich auf's Neue den Oxydationsversuch und zog die Oxydationsprodukte so lange mit heissem Wasser aus, als noch ein darin unlöslicher Rückstand hinterblieb.

Es erwies sich aber, dass durch hinreichend langes Extrahiren eine vollständige Lösung der gesammten Substanz ohne Hinterlassung eines Rückstandes erzielt wird. Nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Alkohol, welchem eine kleine Menge Essigsäure zugefügt war, stellte die durch Wasser extrahirte Säure kleine, glänzende Schuppen dar, die einen Schmelzpunkt von 124°—125° besassen und plötzlich in ihrer ganzen Masse bei 120° erstarrten; eine weitere Umkrystallisation veränderte den Schmelzpunkt nicht.

Es musste somit vorausgesetzt werden, dass die Substanz vollkommen einheitlich war, und in Wirklichkeit entsprachen die Analysen genau den Zahlen für Dioxymargarinsäure. Die Analysenresultate der Säure und einiger ihrer Salze sind folgende:

1. 0,1575 Grm. der Säure gaben 0,3900 Grm. CO_2 u. 0,1615 Grm. H_2O.
2. 0,1385 Grm. der Säure gaben 0,3430 Grm. CO_2 u. 0,1415 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{34}O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	67,55	67,53	67,54 %
H	11,26	11,39	11,35 „.

Das Natronsalz, welches durch Sättigung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Natriumcarbonat erhalten wurde, gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,6295 Grm. des Salzes gaben 0,1440 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{17}H_{33}O_4Na$:	Gefunden:
Na	7,09	7,41 %.

Das Baryumsalz wurde durch Fällen des Natronsalzes mit Chlorbaryum erhalten und gab nach dem Trocknen bei 120° folgende Werthe:

0,4155 Grm. des Salzes lieferten 0,1310 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{17}H_{33}O_4)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	18,54	18,53 %.

Das Silbersalz resultirte durch Fällen des Natronsalzes mittelst Silbernitrat und gab nach dem Trocknen im Exsiccator folgendes Resultat:

0,6615 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1740 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{17}H_{33}O_4Ag$:	Gefunden:
Ag	26,40	26,30 %.

Diese Daten liessen den Schluss ziehen, dass der flüssige Theil des Seehundsfettes fast ganz aus dem Glyceride einer Säure der Oelsäurereihe mit 17 Kohlenstoffatomen im Molekül, die der Margarinsäure entspricht und die Zusammensetzung $C_{17}H_{32}O_2$ besitzt, besteht.

Aber der Versuch, aus der eben beschriebenen Dioxysäure die entsprechende Säure der Fettsäurereihe von der Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O_2$ zu erhalten, führte zu ganz unerwarteten Resultaten.

Die als Dioxymargarinsäure $C_{17}H_{34}O_4$ bezeichnete Säure vom Schmelpunkt 124°—125° und Erstarrungspunkt 120° musste in die zu erwartende Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O_2$ durch Einwirkung von Phosphorjodid bei Gegenwart von Wasser und darauffolgende Reduction des gebildeten Fettsäurejodids mit Zink und Salzsäure übergeführt werden.

Das erhaltene Reductionsprodukt schmolz bei 58,5°—59,5° und erstarrte bei 57°—56°, änderte aber bei jedesmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol seinen Schmelzpunkt. Als die Schmelztemperatur des Produkts bei 63°—64° und der Erstarrungspunkt bei 60°—59° constant blieb, wurde die erhaltene Säure in das Natronsalz verwandelt und letzteres durch Umkrystallisation aus Alkohol in zwei Fractionen zerlegt: a) der aus der alkoholischen Lösung krystallisirende Theil und b) der aus der Mutterlauge nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende Antheil.

Aus einem Theil der einen wie der anderen Fraction wurde das Silbersalz dargestellt, welches der Analyse unterworfen wurde.

Analyse des Silbersalzes der Fraction a):

0,6680 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1845 Grm. Ag.

Analyse des Silbersalzes der Fraction b):

0,4540 Grm. des Salzes gaben 0,1315 Grm. Ag.

	Berechnet			Gefunden:	
	für $C_{18}H_{35}O_2Ag$:	$C_{17}H_{33}O_2Ag$:	$C_{16}H_{31}O_2Ag$:	a)	b)
Ag	27,62	28,64	29,75	27,62	28,96 %.

Aus beiden Fractionen der Natronsalze wurden die freien Säuren dargestellt, wobei die aus der ersten Fraction erhaltene Säure bei 69,7°—71° schmolz und bei 65,5°—64,5° erstarrte. Die Säure der zweiten Fraction schmolz bei 57°—59° und erstarrte bei 54°—53°.

Bei der Analyse dieser Säuren wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,2295 Grm. der Säure mit dem Schmelzp. 69,5°—71° gaben 0,6390 Grm. CO_2 und 0,2595 Grm. H_2O.

2. 0,1540 Grm. der Säure mit dem Schmelzp. 57°—59° gaben 0,4255 Grm. CO_2 und 0,1755 Grm. H_2O.

	Berechnet			Gefunden:	
	für $C_{18}H_{36}O_2$:	$C_{17}H_{34}O_2$:	$C_{16}H_{32}O_2$:	1.	2.
C	76,06	75,56	75,00	75,94	75,36 %
H	12,68	12.59	12,50	12,56	12,66 „.

Die angeführten Untersuchungsresultate wiesen direct darauf hin, dass die vorausgesetzte Dioxymargarinsäure aus einer Verbindung der nächsten ihrer Homologen, des niederen und höheren, besteht. Sowohl die Schmelztemperatur, als auch die Analyse der Säure, welche der aus alkoholischer Lösung krystallisirten Fraction des Natronsalzes entsprach, geben die Gewissheit, dass hier reine Stearinsäure vorliegt; damit stimmt auch die Analyse des Silbersalzes a) überein. Was die in der alkoholischen Mutterlauge als Natronsalz verbliebene Säure anbetrifft, so wird es nicht unbegründet sein, vorauszusetzen, dass hier, obgleich die analytischen Daten der Margarinsäure nahe kommen, ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure vorliegt, deren gegenseitiges Mengenverhältniss zufällig der Zusammensetzung der Margarinsäure entspricht.

Die aufeinander folgende Erhöhung des Schmelzpunktes der durch Reduction der Dioxysäure erhaltenen Säure ist leicht dadurch erklärlich, dass die Mutterlaugen stets mehr Palmitinsäure als Stearinsäure zurückhalten, während das sich aus der Lösung abscheidende Gemisch sich mit Stearinsäure anreichert.

Um jeden Zweifel über die Anwesenheit der Palmitinsäure unter den Reductionsprodukten der Dioxysäuren zu beseitigen, wiederholte ich aufs Neue den Reductionsversuch der letzteren, um aus den Reductionsprodukten die Palmitinsäure in möglichst reinem Zustande zu gewinnen.

Nachdem aus den Reductionsprodukten nach mehrmaliger Krystallisation eine Fraction abgeschieden wurde, welche bei 61°—62° schmolz und bei 59,5°—59° erstarrte, wurde aus ihr das Natronsalz dargestellt. Letzteres wurde zweimal mit heissem Alkohol in der Weise extrahirt, dass ein Theil des Salzes noch ungelöst hinterblieb. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde aus einem Theil des Natronsalzes die freie Säure abgeschieden, welche bei 60°—60,5° schmolz und bei 58°—57° erstarrte, aus dem anderen Theil des Natronsalzes wurde durch Fällen das Silbersalz dargestellt.

Bei der Verbrennung der Säure wurde folgendes Resultat erhalten:

0,1155 Grm. der Säure gaben 0,3180 Grm. CO_2 u. 0,1285 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$:	Gefunden:
C	75,00	75,09 %
H	12,50	12,36 „.

Die Analyse des Silbersalzes lieferte folgende Werthe:

1. 0,5610 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1660 Grm. Ag.
2. 0,6940 Grm. des Salzes hinterliessen 0,2050 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Ag$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	29,75	29,59	29,54 %.

Ausserdem wurden aus zwei alkoholischen Mutterlaugen von Säuren, die durch Reduction resultirten, Säuren abgeschieden, von denen die eine bei 60°—61,5° schmolz und bei 59,5°—59° erstarrte, die andere aber schmolz bei 56°—57° und erstarrte bei 55°—54°.

Die aus diesen Säuren dargestellten Silbersalze gaben bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,4325 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1260 Grm. Ag.
2. 0,4195 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1245 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Ag$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	29,75	29,13	29,68 %.

Somit ist aus den angeführten Belegen ersichtlich, dass die aus den Reductionsprodukten abgeschiedene Säure in Wirklichkeit Palmitinsäure ist.

Resumire ich das Dargelegte, so komme ich zum Schluss, dass das untersuchte Fett des kaspischen Seehundes bis zu 17% aus gesättigten Fettsäuren, aller Wahrscheinlichkeit nach aus Palmitinsäure besteht. Die restirenden 83% kommen auf Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, und Physetölsäure[1]), $C_{16}H_{30}O_2$, wie dieses aus der Untersuchung der Oxydationsprodukte der flüssigen Fettsäuren durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung hervorgeht.

Es muss aber bemerkt werden, dass letztere Säure, nämlich die Physetölsäure, sich in den flüssigen Säuren des Fettes in grösserer Menge als die Oelsäure vorfindet. Dieses ist daraus ersichtlich, dass vielmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erforderlich ist, um zum Schluss zu einem constanten Schmelzpunkt zu gelangen, welcher der molekularen Vereinigung von Dioxystearinsäure und Dioxypalmitinsäure entspricht. Selbstverständlich muss in den Mutterlaugen die Säure mit niederem Molekulargewicht vorwalten, in diesem Falle Dioxypalmitinsäure, welche sich aus der Physetölsäure gebildet hat.

Zum Schluss muss eine bemerkenswerthe Thatsache hervorgehoben werden, welche der Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure eigen ist, dass diese eine molekulare Verbindung zu geben im Stande sind, die ganz bestimmte physikalische Eigenschaften besitzt und in manchen Beziehungen erheblich von den Eigenschaften der diese Verbindung bildenden Componenten abweicht.

So ist zum Beispiel die Dioxystearinsäure, wie ein mit ihr angestellter Versuch bewies, beinahe unlöslich in heissem Wasser, während sie sich in Verbindung mit Dioxypalmitinsäure in genanntem Lösungsmittel löst.

---

[1]) Auch Hypogäasäure. Sie kommt in dem aus den Höhlen des Kopfes und der Wirbelsäule des Pottwalls (Physeter macrocephalus) gewonnenen Fette, dem Walrate, und in dem Oele der Samen von Arachis hypogäa vor und wird auch aus dem Fette eines in Mexico auf harzführenden Bäumen lebenden Insektes (Coccus axin) erhalten.

Bei diesem Löslichkeitsversuche der reinen Dioxystearinsäure wurde ungefähr dieselbe Wassermenge genommen, wie im Vorhergehenden. Drei derartige Wasserauszüge gaben bei starkem Kochen in Summa weniger als $^1/_2$ Grm. Substanz, während sich von der molekularen Verbindung in derselben Quantität kochenden Wassers ungefähr 4 Grm. lösten. Ausserdem hinterblieb bei der Verbrennung auf dem Platinbleche ein sehr nennenswerther mineralischer Rückstand, weshalb zugestanden werden muss, dass die Dioxystearinsäure für sich in heissem Wasser beinahe unlöslich ist; wenngleich sie in kleiner Quantität extrahirt wurde, so geschah es aller Wahrscheinlichkeit nach in Gestalt ihrer Salze, welche mit den Alkalien des Glases durch das anhaltende Kochen gebildet worden sind.

---

69. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Elaïdinsäure;

von

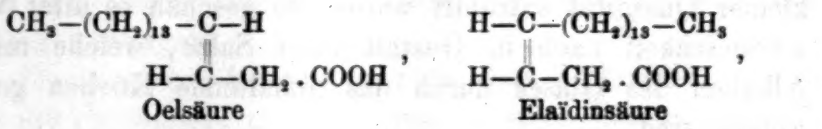
Alex. Tscherbakoff und **Alex. Saytzeff.**

Wie die Untersuchungen von K. M. und A. Saytzeff[1]) zeigten, werden bei der Reaction der Schwefelsäure auf Oelsäure Oxystearin-Schwefelsäure, $C_{17}H_{34}\begin{cases}O\,.\,SO_2OH\\COOH\end{cases}$, welche beim Kochen mit Wasser Oxystearinsäure, $C_{17}H_{34}\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$, giebt, und ein Gemisch einiger anhydrischer Körper letzterer Säure, welche in 80gradigem Alkohol schwer löslich und unter dem allgemeinen Namen der Metaoleïnsäure bekannt sind, gebildet. Bei der Einwirkung von Alkalien besitzen diese anhydrischen Körper verschiedene Leichtigkeit, sich unter der Bildung von Oxystearinsäure zu hydratisiren. Die bei der Untersuchung der Oelsäure erhaltenen experimentellen Resultate veranlassten uns, das Verhalten der Elaïdinsäure, welche eine zur Oelsäure geometrisch-isomere Säure

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 369.

vorstellt, zu Schwefelsäure zu verfolgen. Weil man im gegebenen Falle voraussetzen konnte, dass die Reaction mit Schwefelsäure analog der Oelsäure verlaufen werde, d. h. dass auch hier eine Oxystearinsäure entstehen würde, so bestand das Hauptinteresse vorliegender Untersuchung darin, zu erforschen, ob diese Oxystearinsäuren verschiedener Herkunft mit einander identisch oder isomer sind.

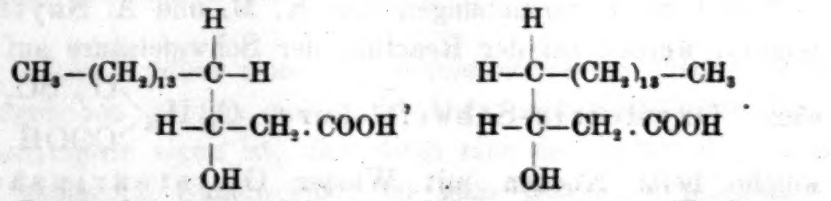
Bezugnehmend auf die Configurationen, welche einer von uns früher der Oelsäure und Elaïdinsäure beigelegt hat und zwar:



Oelsäure — Elaïdinsäure

müsste erwartet werden, dass diese Säuren ein und dieselbe Oxystearinsäure liefern würden; als Grund zu einer solchen Voraussetzung dienten folgende Gesichtspunkte.

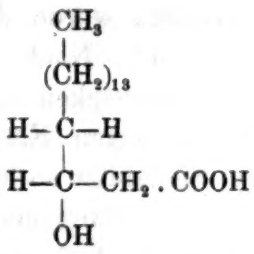
Wenn sich nämlich die Oelsäure und die Elaïdinsäure mit den angeführten Configurationen mit 1 Mol. Wasser verbinden, so müssten unmittelbar Oxystearinsäuren von folgenden Configurationen erhalten werden:



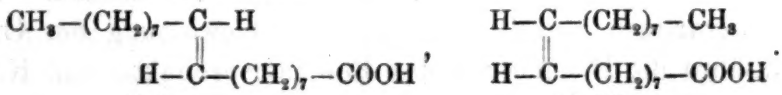
Oxystearinsäure aus Oelsäure, Oxystearinsäure aus Elaïdinsäure.

Es ist aber im gegebenen Falle denkbar, dass diese verschiedenen geometrisch-isomeren Oxystearinsäuren eine und dieselbe beständige Form annehmen können, insofern die Radicale, welche an mittlere Kohlenstoffatome gekettet sind, die Fähigkeit haben, eine Drehung auszuüben, was durch ihre zu einander grösser ausgebildete Verwandtschaft bedingt wird.

Bei einer solchen Ueberlegung konnte man auch erwarten, dass Oelsäure und Elaïdinsäure ein und dieselbe Oxystearinsäure von folgender mehr wahrscheinlicher Configuration geben würden:

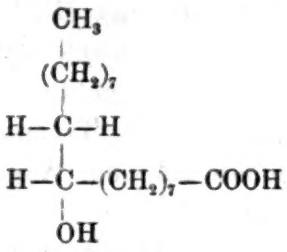


Die angeführten theoretischen Auseinandersetzungen ändern sich der Hauptsache nach keineswegs auch dann nicht, falls eingeräumt wird, dass sich in der Structur der Oelsäure und Elaïdinsäure die doppelte Kohlenstoffbindung in der Mitte des Kohlenstoffkernes, wie es gegenwärtig von einigen Chemikern angenommen und durch folgende geometrische Formeln ausgedrückt wird, befindet.



Oelsäure Elaïdinsäure.

Bei einem solchen Standpunkte wird die Configuration der beständigeren Form von Oxystearinsäure folgende sein:



Reaction der Elaïdinsäure mit Schwefelsäure.

Zur Einwirkung dieser Säuren wurden gewöhnlich auf einmal 100 Grm. Elaïdinsäure und 35 Grm. Schwefelsäure von 65,5° Bé. in Reaction genommen. Die geschmolzene Elaïdinsäure wurde bis zum Beginn der Krystallisation abgekühlt und zu ihr in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren mit einem Thermometer Schwefelsäure hinzugegeben; hierbei wurde beobachtet, dass sich die Temperatur des Gemisches nicht über 50° erhob. Nach der Aufbewahrung des Gemisches an einem kalten Orte bis zum folgenden Tag wurde es mit einem doppelten Volumen Wasser versetzt und, damit sich bei dieser Behandlung die Zersetzungstemperatur

nicht erheblich steigern konnte, wurde die Mischung bei der Wasserzugabe tüchtig umgerührt. Nach einiger Zeit sammelte sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine bräunliche, ölige Schicht, welche von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und aufs Neue mit Wasser bei Siedehitze so lange behandelt wurde, bis die auf der Oberfläche schwimmende ölige Schicht nicht mehr zunahm und die unter ihr befindliche wässrige Flüssigkeit ganz klar geworden war. Bei der Abkühlung wurde die ölige Schicht sehr dick, und es konnten in ihr stellenweise zerstreut kleine Krystallanhäufungen wahrgenommen werden. Diese äussere Beschaffenheit der abgekühlten Fettschicht wies darauf hin, dass sich unter den angeführten Reactionsbedingungen der Hauptsache nach nicht Oxystearinsäure, sondern ihre anhydrischen Abkömmlinge gebildet hatten. Bei einem derartigen Resultate musste zur Gewinnung der Oxystearinsäure die Behandlung des Reactionsproduktes mit Kalihydrat unternommen werden. Dieses wurde mit einem Ueberschuss von Kalihydrat in alkoholischer Lösung unter Erwärmen im Wasserbade einige Tage hindurch ausgeführt. Alsdann wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und bei Siedehitze durch Schwefelsäure zerlegt. Die auf der Oberfläche schwimmende Schicht krystallisirte beim Erkalten zum grössten Theil. Die Trennung dieser Krystalle vom flüssigen Theil geschah auf dem Wege der Krystallisation aus alkoholischer Lösung.

Der aus der Mutterlauge erhaltene flüssige Theil enthielt, trotz energischer Verseifung, noch anhydridische Körper, denn bei einer nochmaligen Verseifung der letzteren und der darauf folgenden Zerlegung mit Schwefelsäure und der Umkrystallisation des erhaltenen Produktes aus Alkohol wurde noch eine nicht unbedeutende Menge des krystallisirten Produktes erhalten. Die Krystalle der ersten und zweiten Verseifung wurden miteinander vereinigt und der mehrmaligen Umkrystallisation aus alkoholischer und ätherischer Lösung unterworfen. Das auf diese Weise gereinigte Produkt krystallisirte aus Alkohol in Form sechsseitiger Täfelchen, schied sich aber aus einer erwärmten ätherischen Lösung in Gestalt eines krystallinischen Pulvers aus. Mit Steigerung der Temperatur nimmt die Löslichkeit in Alkohol und Aether erheblich zu. Ein Lös-

lichkeitsversuch bei einer Temperatur von 20° gab folgendes Resultat.

6,1370 Grm. der Lösung in Alkohol von 99,7° nach Tralles enthielten 0,5960 Grm. Substanz; mithin enthalten 100 Theile der Alkohollösung 9,71 Theile Substanz.

10,9030 Grm. der Lösung in Aethyläther enthielten 0,2610 Grm. Substanz; mithin sind in 100 Theilen der ätherischen Lösung 2,39 Theile des Körpers enthalten.

Für die Oxystearinsäure, welche aus Oelsäure erhalten wird, waren von uns früher, bei einer Temperatur von 20° und einer Alkoholconcentration von 99,5° nach Tralles, folgende Zahlenwerthe erhalten worden:

In 100 Thln. der Alkohollösung waren 8,78 Thle. Oxysäure enthalten.
„ 100 „ „ Aetherlösung „ 2,30 „ „ „

Der Schmelzpunkt der Krystalle, welcher in einer Capillare bestimmt wurde, lag bei 82°—85° und die Erstarrungspunkt bei 66°—62°. Für die Oxystearinsäure aus Oelsäure war früher ein Schmelzp. von 83°—85° und ein Erstarrungspunkt von 68°—65° gefunden worden. Auf diese Weise stimmten alle angeführten Eigenschaften des krystallinischen Körpers, welcher durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Elaïdinsäure erhalten worden war, mit den Eigenschaften der Oxystearinsäure, welche auf dieselbe Weise aus Oelsäure erhalten wurde, völlig überein.

Die Analyse dieser Krystalle gab Resultate, welche der Zusammensetzung der Oxystearinsäure entsprechen.

1. 0,1268 Grm. Substanz gaben 0,3340 Grm. CO_2 u. 0,1415 Grm. H_2O.
2. 0,1150 Grm. Substanz gaben 0,3026 Grm. CO_2 u. 0,1280 Grm. H_2O.
3. 0,1310 Grm. Substanz gaben 0,3455 Grm. CO_2 u. 0,1420 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	72,20	71,84	71,76	71,93 %
H	12,00	12,32	12,36	12,04 „ .

Aus der Oxystearinsäure wurden folgende Salze dargestellt:

Das Natronsalz wurde durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten. Das Salz wurde bei 100° getrocknet, wobei sich zeigte, dass es kein Krystallwasser enthält.

1. 0,5220 Grm. des Salzes gaben 0,1140 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,5650 Grm. des Salzes gaben 0,1225 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{18}H_{33}O_3Na$:	Gefunden: 1.	2.
Na	7,14	7,07	7,02 %.

Das Kalksalz, welches durch Fällen einer Lösung des Natronsalzes in schwachem Alkohol mittelst Chlorcalcium erhalten wurde, enthält 1 Mol. Wasser.

1. 0,6450 Grm. des Salzes verloren bei 120° an Gew. 0,0175 Grm.
2. 0,6290 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1270 Grm. $CaSO_4$.
3. 0,5780 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1175 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca+H_2O$:	$(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H_2O	2,75	—	2,71 %	—	—
Ca	—	6,27	—	5,93	5,98 %.

Das Baryumsalz wurde durch Fällen mittelst Chlorbaryum auf dieselbe Weise, wie das Kalksalz erhalten, dasselbe ist krystallwasserfrei.

1. 0,6460 Grm. des bei 110° getrockn. Salzes gaben 0,2045 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,4030 Grm. des bei 110° getrockn. Salzes gaben 0,1265 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	18,63	18,61	18,46 %.

Das Zinksalz wurde durch Fällen einer Lösung des Natronsalzes in schwachen Alkohol mit Zinksulfat erhalten.

1. 0,6560 Grm. des Salzes gaben 0,0799 Grm. ZnO.
2. 6,6505 Grm. des Salzes gaben 0,0793 Grm. ZnO.

	Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Zn$:	Gefunden: 1.	2.
Zn	9,81	9,77	9,76 %.

Das Silbersalz wurde durch Fällen einer Lösung des Natronsalzes in schwachem Alkohol mit Silbernitrat dargestellt.

1. 0,4580 Grm. des Salzes gaben 0,1200 Grm. Ag.
2. 0,2930 Grm. des Salzes gaben 0,0770 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{33}O_3Ag$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	26,53	26,22	26,28 %.

Um sich zu überzeugen, ob nicht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Elaïdinsäure ein Theil der letzteren unverändert bei der Reaction hinterbleibt oder möglicher Weise in ihre stereo-isomere Säure, die Oelsäure, verwandelt wird, oxydirten wir die halbflüssige Säure, welche in der Mutterlauge, nach dem Auskrystallisiren der Oxystearinsäure bei der zweiten Verseifung ihrer anhydrischen Körper, verblieben war, mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Aber das nach der Oxydation ausgeschiedene Reactionsprodukt gab bei seinem Umkrystallisiren aus alkoholischer und ätherischer Lösung keine Spur einer Dioxystearinsäure, sondern erwies sich sowohl seinem Schmelzpunkt als auch der Analyse zufolge als Oxystearinsäure.

0,1350 Grm. Substanz gaben 0,3555 Grm. CO_2 u. 0,1485 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_3$:	Gefunden:
C	72,00	71,92 %
H	12,00	12,22 „.

Destillation der Oxystearinsäure.

Wie bekannt[1]) vollzieht sich bei der Destillation der aus Oelsäure erhaltenen Oxystearinsäure im luftverdünnten Raum eine Zersetzung unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Oelsäure und Isoölsäure. Um zu erfahren, ob auch die von uns aus Elaïdinsäure dargestellte Oxystearinsäure zu einer solchen Zerlegung fähig ist, wurden 20 Grm. dieser Oxysäure der Destillation bei 100 Mm. Druck unterworfen. Die überdestillirte Säure wurde über Wasser umgeschmolzen und aus Aether umkrystallisirt, wobei die folgenden Fractionen einzeln abgeschieden wurden.

Erste Krystallisation vom Schmelzpunkt 79°—82° und Erstarrungspunkt 63°—59°.

Zweite Krystallisation vom Schmelzpunkt 78°—82° und Erstarrungspunkt 62°—58°.

Dritte Krystallisation vom Schmelzpunkt 62°—65° und Erstarrungspunkt 48°—45°.

Vierte Krystallisation vom Schmelzpunkt 51°—59° und Erstarrungspunkt 42°—38°.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 269.

Die aus der Mutterlauge ausgeschiedene Säure schmolz bei 30°—31° und erstarrte bei 26°—23°. Von den ersten drei Krystallisationen wurden ungefähr 10 Grm., von der vierten Krystallisation ungefähr 5 Grm. erhalten und die aus der Mutterlauge ausgeschiedene Säure betrug ca. 2 Grm.

Die erhaltenen Resultate zeigten, dass bei den angeführten Destillationsbedingungen die Zersetzung der Oxysäure in der erwarteten Richtung vor sich geht, doch destillirte unter den ausgewählten Bedingungen mehr als die Hälfte der Säure in unveränderter Form. Voraussetzend, dass ein solches Destillationsresultat durch die in Arbeit genommene kleine Säuremenge und die kleine Druckverminderung während der Destillation bedingt ist, vereinigten wir die ersten drei Krystallisationen und unterwarfen dieselben einer erneuten Destillation bei 150 Mm. Druck. Das erhaltene Destillat wurde nach dem Umschmelzen über Wasser in Aether gelöst, wobei nach einiger Zeit ungefähr 5 Grm. Säure auskrystallisirten. Letztere schmolz bei 72°—75° und erstarrte bei 57°—54°, bestand somit der Hauptsache nach aus unveränderter Oxystearinsäure. Aus der in der Mutterlauge verbliebenen Fettsäure wurde vermittelst des Natronsalzes ein Zinksalz dargestellt, welches einige Mal mit siedendem Alkohol extrahirt wurde. Auf diese Weise wurde das Zinksalz in drei Theile zerlegt: a) den in Alkohol unlöslichen Theil, b) den aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten krystallisirenden Antheil, c) das in der alkoholischen Lösung gelöst verbliebene Salz. Aus allen diesen Zinksalzen wurden die freien Säuren abgeschieden, welche folgende Schmelz- und Erstarrungspunkte besassen:

Das unlösliche Zinksalz schmolz bei 35°—37° und erstarrte bei 32°—29° (1,5 Grm.)

Das auskrystallisirte Zinksalz schmolz bei 39°—43° und erstarrte bei 36°—34° (1 Grm.)

Das in Lösung verbliebene Zinksalz schmolz bei 30°—36° und erstarrte bei 20°—17° (2 Grm.)

Aus diesen Resultaten geht deutlich hervor, dass die aus der Elaïdinsäure erhaltene Oxystearinsäure, ähnlich derjenigen Oxysäure, welche aus Oelsäure erhalten wird, bei der Destillation im luftverdünnten Raum in Säuren der Oelsäurereihe zerlegt wird.

Indem wir die Untersuchungsresultate in der vorliegenden Abhandlung zusammenfassen, glauben wir zum Resultate zu gelangen, dass die aus der Elaïdinsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltene Oxystearinsäure, gemäss den oben angeführten theoretischen Betrachtungen, mit derjenigen Oxysäure, welche auf analoge Weise aus der Oelsäure erhalten wird, identisch ist.

---

70. Ueber den dreiwerthigen Alkohol aus Allyldipropylcarbinol;

von

Alexis Bogorodsky.

Die vorliegende Untersuchung war bereits im Jahre 1892 vom derzeitigen Studenten Johann Simonoff, welcher sie nicht beendigte, unternommen; ich habe aufs Neue die Darstellung und Untersuchung des bezeichneten Glycerins in Angriff genommen.

In Reaction wurden 28 Grm. Allyldipropylcarbinol und 19 Grm. Kaliumpermanganat (1 Mol. des ersteren auf 1,5 Mol. des letzteren) in 1procent., wässriger Lösung genommen. Das Eingiessen des Oxydationsgemisches zum Alkohol, welcher mit Wasser gemischt war, wurde in kleinen Portionen und unter Abkühlung ausgeführt. Die Destillation mittelst Wasserdämpfen nach Beendigung der Reaction gab ungefähr 11 Grm. eines Oeles, das grösstentheils aus dem unveränderten Alkohol bestand. Das Filtrat von den Oxyden des Mangans wurde mit CO_2 gesättigt, bis zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols verbliebene Produkt schied nach dem Verdünnen mit Wasser eine kleine Menge irgend eines nicht näher untersuchten Oeles aus, welches von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wurde. Die wässrige Lösung wurde zur Gewinnung des in dieser verbliebenen Oeles mit kleinen Mengen Aether extrahirt. Endlich wurde das Glycerin aus der wässrigen Lösung einige Mal mit einer grossen Menge Aether ausgezogen und nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuumexsiccator getrocknet.

Das Glycerin stellt einen schwer beweglichen, vollkommen farblosen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer löslichen Syrup dar. Die Verbrennung gab folgende Resultate:

0,1355 Grm. des Glycerins gaben 0,3140 Grm. CO_2 u. 0,1405 Grm. H_2O.

	Berechnet für $\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C.OH-CH_2-CH.OH-CH_2.OH$:	Gefunden:
C	63,16	63,20 %
H	11,58	11,52 „.

Der Essigester des Glycerins wurde anfangs durch Erhitzen des Glycerins mit Essigsäureanhydrid in geschlossener Röhre auf 120° bis 7 Stunden lang dargestellt. Essigsäure und Ueberschuss des Essigsäureanhydrids wurden durch Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt, und der Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Essigester stellte eine gelbliche, hinreichend bewegliche Flüssigkeit, welche einen lauchartigen Geruch besass, dar. Bei der Analyse des im Exsiccator getrockneten Essigesters wurden folgende Resultate erhalten.

0,1200 Grm. der Substanz gaben 0,2775 Grm. CO_2 u. 0,1035 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}(O.COCH_3)_3$:	Berechnet für $C_{10}H_{18}(O.COCH_3)_2$:	Gefunden:
C	60,76	65,62	63,06 %
H	8,86	9,37	9,58 „.

Die Bestimmung der im Ester befindlichen Essigsäureradicale gab folgendes Resultat.

0,3320 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,1565 Grm. KOH, entsprechend 0,1202 Grm. Essigsäureradicale.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}(O.COCH_3)_3$:	Berechnet für $C_{10}H_{18}(O.COCH_3)_2$:	Gefunden:
C_2H_3O	40,82	33,59	36,20 %.

Bei Betrachtung dieser Resultate sehen wir, dass sie einem Triacetylester des Glycerin nicht entsprechen. Bezugnehmend auf die Untersuchungen von N. Menschutkin[1]) und D. Konowalow[2]), von welchen der erste zeigte, dass z. B. das tertiäre essigsaure Amyl sich beim Erwärmen bereits oberhalb 100° in Amylen und Essigsäure zersetzt und der zweitgenannte

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 14, 292. [2]) Das. 18, 346; 20, 594.

Forscher nachwies, dass die Anwesenheit sogar von Spuren Essigsäure schon ein Grund des Zerfalles der tertiären Ester in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff und freie Säure ist, ist es möglich, dass auch unter den von uns eingehaltenen Bedingungen, ausser den angeführten Gründen, das Essigsäureanhydrid auf den Alkohol noch wasserentziehend auf Kosten der zum tertiären Kohlenstoffatome gehörigen Hydroxylgruppe und des Wasserstoffes der benachbarten Allylgruppe wirkte. Auf solche Weise konnte sich auch aus einem gewissen Theil der Diacetylester des ungesättigten Glycols gebildet haben: $\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH.OH-CH_2.OH$, welcher sich dem Triacetylester des Glycerins beigemengt hatte.

Hinsichtlich des Gesagten und von der Voraussetzung ausgehend, dass der Ester möglicher Weise die erwähnte Zersetzung deshalb erleidet, weil die Temperatur von 120° zu energisch ist, wurde ein neuer Versuch zur Gewinnung des Esters durch Erwärmen des Glycerins mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade in einem mit einem Rückflusskühler verbundenen Kolben ausgeführt. Der hier erhaltene Ester gab bei der Bestimmung der Essigsäureradicale folgendes Resultat.

0,4160 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,19785 Grm. KOH, entsprechend 0,15192 Grm. Acetylgruppen.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}(O.COCH_3)_3$:	Berechnet für $C_{10}H_{18}(O.COCH_3)_2$:	Gefunden:
C_2H_3O	40,82	33,59	36,52 %.

Indem ich auf Grund dieses Versuches den Hinweis erhielt, dass die Temperaturerniedrigung die Bildung des Triacetylesters nicht begünstigt, erhitzte ich in einem neuen Versuche den mit einem Gehalt von 36 % Acetylradicalen erhaltenen Ester aufs Neue mit Essigsäureanhydrid bei 150°. Die Bestimmung der Acetylradicale gab in gegebenem Falle folgendes Resultat.

0,2055 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,09480 Grm. KOH, entsprechend 0,07279 Grm. Acetylgruppen.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}(O.COCH_3)_3$:	Berechnet für $C_{10}H_{18}(O.COCH_3)_2$:	Gefunden:
C_2H_3O	40,82	33,59	35,42 %.

Aus allen ausgeführten Versuchen ist ersichtlich, dass die angewandte Methode der Aetherification keinen reinen Tri-

acetylester des Glycerins giebt; er wird immer mit dem Diacetylester des ungesättigten Glycols gemengt erhalten, welches sich im Verlauf der Reaction durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus dem Glycerin bildet. Im besten Falle wird nur ungefähr die Hälfte des Glycerins in den ihm entsprechenden Triacetylester übergeführt, während von der anderen vorausgesetzt werden muss, dass sie in den erwähnten Diacetylester des ungesättigten Glycols übergeht.

---

71. Ueber das Methyldiäthyläthylen;

von

Mich. Saytzeff (junior).

Als Gegenstand meiner Untersuchung diente der Kohlenwassertoff, welcher zuerst von Nachapetjan[1]) unter anderen Produkten der Oxydation von Triäthylcarbinol (das nach der Methode von A. Butlerow durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorpropionyl dargestellt worden war) nachgewiesen wurde. Die Bildung desselben Heptylens bei genannter Reaction wurde von S. Barataeff und Prof. A. Saytzeff[2]) bei der Untersuchung des Triäthylcarbinols, welches von den Genannten nach der Methode der letzteren durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Diäthylketon gewonnen war, bestätigt. Im Hinblick auf die Bildung dieses Heptylens musste man denken, dass sich dasselbe aus Triäthylcarbinol durch Verlust von 1 Mol. Wasser unter der Einwirkung von Schwefelsäure des Chromsäuregemisches bildet und dass, wenn bei der Reaction keine Verschiebung in der Gruppirung erfolgte, es ein Methyldiäthyläthylen von folgender Structurformel vorstellt: $(C_2H_5)_2 . C \equiv C . H . CH_3$.

Da dieser Kohlenwasserstoff bis jetzt wenig erforscht ist, beschloss ich, die Untersuchung desselben aufzunehmen, um seine chemische Structur auf Grund von Umwandlungen festzustellen.

---

[1]) Ann. Chem. 162, 44.

[2]) Dies. Journ. [2] 34, 466.

Bevor ich zur gegenwärtigen Untersuchung schreiten konnte, war eine Gewinnungsmethode des Heptylens aus Triäthylcarbinol ausfindig zu machen, welche bequemer auszuführen und ein möglichst reines Produkt zu geben im Stande ist.

Als eine solche Methode erwies sich, nach den von mir ausgeführten Versuchen, die zuerst von Cahours und Demarcet[1]) vorgeschlagene und in der Folge Kahlbaum[2]) patentirte Methode, welche in dem Erhitzen des Alkohols mit einigen nichtflüchtigen organischen Säuren, wie Wein-, Citronen- oder Oxalsäure, besteht.

Das zur Gewinnung des Heptylens erforderliche Triäthylcarbinol war nach der oben genannten Methode von Prof. A. Saytzeff erhalten worden und wurde, um diesem Alkohol das Wasser zu entziehen, mit Oxalsäure in einem solchen Verhältniss behandelt, dass auf 1 Mol. des Alkohols etwas mehr als 1 Mol. Oxalsäure kam. Die Mischung des Alkohols mit Oxalsäure wurde anfänglich einige Stunden lang auf dem Wasserbade mit aufsteigendem Rückflusskühler erwärmt und alsdann bei absteigendem Kühler der Destillation unterworfen, wobei in der Vorlage sich Heptylen und Wasser ansammelten. Das vom Wasser getrennte Heptylen wurde über Pottasche getrocknet und fractionirt. Die bei 95° — 97° aufgefangenen Fractionen des Heptylens erwiesen sich den Resultaten der ausgeführten Analyse zu Folge als nicht ganz rein, deshalb wurden sie nochmals der Destillation über metallischem Natrium unterworfen, wobei eine bei 97°—98° siedende Fraction erhalten wurde, welche bei der Analyse ein ganz befriedigendes Resultat gab.

0,1075 Grm. des Kohlenwasserstoffs gaben 0,3370 Grm. CO_2 und 0,1410 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	85,72	85,49 %
H	14,28	14,47 „ .

Das Heptylen stellt eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Kohlenwasserstoffgeruch dar, ist specifisch leichter als Wasser und in letzterem unlöslich.

Bei der Bestimmung des spec. Gew. im Sprengel'schen Pyknometer wurde folgendes Resultat erhalten:

---

[1]) Compt. rend. 86, 991.

[2]) Ber. 26, 342.

Gewicht des Wassers bei	0°	. . . . .		4,8660	Grm.
„ „ „ „	20°	. . . . .		4,8620	„
„ „ Heptylens „	15°	. . . . .		3,5300	„
„ „ „ „	20°	. . . . .		3,5145	„
Spec. Gew. des Heptylens bei	15°	gegen Wasser bei	0° .	0,72544	
„ „ „ „	„ 20°	„ „	„ 0° .	0,72225	
„ „ „ „	„ 20°	„ „	„ 20° .	0,72285.	

Die Oxydation des Heptylens wurde, um das ihm entsprechende Glycol zu erhalten, nach der Methode von Georg Wagner mittelst Kaliumpermanganat ausgeführt. Zum vorläufigen Versuch wurden 12,5 Grm. Heptylen, 14 Grm. Permanganat und 300 Grm. Wasser genommen.

Die Quantität des Oxydationsgemisches wurde so gewählt, dass auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff etwas mehr als 1 Atom Sauerstoff kam. Die Lösung des Permanganatgemisches wurde in kleinen Mengen, unter Umschütteln und Abkühlung mittelst Eis, das direct in Stücken in den Kolben gegeben wurde, zum Heptylen gegossen. Nachdem die ganze Quantität zugegeben war, wurde der Inhalt des Kolbens der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, zum Destillat wurde Pottasche hinzugegeben, und das sich ausscheidende, auf der Oberfläche schwimmende ölige Produkt von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Die von der Destillation hinterbliebene Flüssigkeit wurde von den Oxyden des Mangans getrennt, das Filtrat mit Kohlensäure neutralisirt und nach dem Zufügen von Pottasche mehrmals mit Aether extrahirt. Die letztere Operation wurde zu dem Zwecke ausgeführt, um die zu erwartenden Glycole zu extrahiren; die Anwesenheit derselben konnte nicht erwiesen werden. Zur Untersuchung der bei der Oxydation des Heptylens gebildeten flüchtigen Säuren wurde die nach der Extraction mit Aether verbliebene wässerige Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und der Destillation unterworfen.

Das Destillat wurde mit Soda gesättigt, concentrirt, aufs Neue mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Die in diesem Destillate erhaltenen Säuren wurden in zwei gleiche Theile getheilt, von welchen ein Theil mit Soda genau neutralisirt, sodann zu der anderen Hälfte hinzugegossen wurde.

Die gesammte Flüssigkeit wurde hierauf der Destillation bis zur Trockne unterworfen. Der trockne Destillationsrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die

sich hierbei ausscheidenden Säuren wurden ebenfalls abdestillirt. Sowohl aus den Säuren, welche aus dem ersten Destillate gewonnen wurden, als auch aus denen, die aus dem Rückstande ausgeschieden waren, wurden Silbersalze dargestellt, die in zwei Fractionen analysirt wurden.

Es wurde folgendes Resultat erhalten.

Das Salz aus dem Destillate:

Erste Fällung:

0,4625 Grm. des Salzes gaben 0,2785 Grm. Ag, entsprechend 60,21 %.
0,3710 Grm. des Salzes gaben 0,2235 Grm. Ag, entsprechend 60,24 %.

Zweite Fällung:

0,1110 Grm. des Salzes gaben 0,0680 Grm. Ag, entsprechend 61,26 %.
0,1545 Grm. des Salzes gaben 0,0940 Grm. Ag, entsprechend 60,84 %.

Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$: 59,66 %.

Das Salz aus dem Rückstande:

Erste Fällung:

0,3220 Grm. des Salzes gaben 0,2030 Grm. Ag, entsprechend 63,04 %.

Zweite Fällung:

0,1370 Grm. des Salzes gaben 0,0870 Grm. Ag, entsprechend 63,50 %.
0,1450 Grm. des Salzes gaben 6,0920 Grm. Ag, entsprechend 63,38 %.

Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$: 64,67 % Ag.

Aus diesen Werthen ist ersichtlich, dass bei der Oxydation des Heptylens mittelst Kaliumpermanganat unter den angegebenen Bedingungen nur Propionsäure und Essigsäure gebildet werden. Bei den weiteren Versuchen wiederholte ich noch einige Male die Oxydation des Heptylens mittelst Kaliumpermanganats unter veränderten Bedingungen, hauptsächlich um zu erfahren, ob der genannte Kohlenwasserstoff überhaupt im Stande ist, mit dem gewählten oxydirenden Körper das ihm entsprechende Glycol zu bilden.

Parallel mit diesen Versuchen lenkte ich besondere Aufmerksamkeit auf die Untersuchung desjenigen öligen Produktes, welches bei der Destillation des Reactionsproduktes mit Wasserdämpfen in die Vorlage überging. Beim zweiten Versuche wurden zur Oxydation 2 Grm. Heptylen, 21 Grm. Kaliumpermanganat und 4 Liter Wasser genommen; wie ersichtlich, waren dieses Mal die Oxydationsbedingungen, hinsichtlich der Concentration der Lösung, weniger energisch, als das erste Mal. Die Reaction wurde im gegebenen Falle ebenso wie im

vorhergehenden Versuche ausgeführt. Von dem mit Wasserdämpfen abdestillirten öligen Produkte wurden ungefähr 15 Grm. erhalten, welche bei der Fractionirung in folgende Fractionen zerfielen: 11,5 Grm. bei 94°—100°, 1 Grm. bei 110°—140° und 2 Grm. bei 140°—150° siedend. Ein derartiges Resultat der fractionirten Destillation wies darauf hin, dass in den öligen Reactionsprodukten sich ausser nicht oxydirtem Heptylen noch Triäthylcarbinol befand; dies wurde bestätigt durch den charakteristischen Geruch, welcher diesem Alkohol eigen ist und der bei 140°—150° siedenden Fraction.

Von dem Glycol aber, welches dem Heptylen entspricht, wurde auch im vorliegenden Falle keine Spur erhalten, obgleich das Reactionsprodukt mehrmals mit Aether extrahirt wurde. In der Voraussetzung, dass das zu erwartende Glycol aus verdünnter Lösung sehr schwer von Aether extrahirt wird, verfuhr ich in der Folge bei einem dritten Oxydationsversuche des Heptylens mit Kaliumpermanganat, welchen ich mit 20 Grm. Heptylen und einer Lösung von 21 Grm. Kaliumpermanganat in 1500 Grm. Wasser ausführte, folgendermaassen: Nach dem Abdestilliren des Oeles aus den Reactionsprodukten mittelst Wasserdampf und dem Abfiltriren der Oxyde des Mangans sättigte ich das Filtrat mittelst Kohlensäure und destillirte dasselbe so lange, dass in dem Destillationsgefässe nur wenig Flüssigkeit hinterblieb.

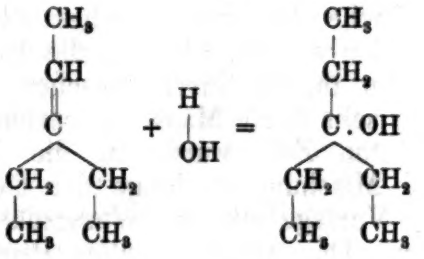
Nachdem alsdann sowohl zum Rückstand als auch zum Destillate eine sehr grosse Menge Pottasche zugefügt worden war, extrahirte ich den einen wie den anderen Theil mit Aether, erhielt aber dennoch in beiden Fällen kein Glycol. Das bei diesem Versuche erhaltene ölige Produkt zeigte bei der Fractionirung dieselben Schwankungen in der Siedetemperatur, wie das im vorhergehenden Falle erhaltene.

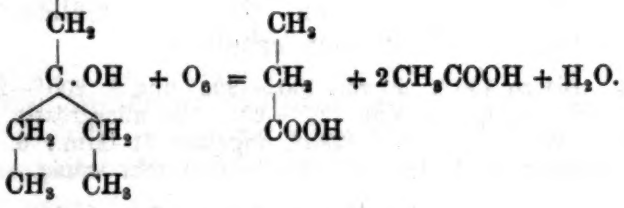
Endlich wurde beim vierten Versuche, welcher mit 10 Grm. Heptylen, das durch 10 Grm. Permanganat, in 500 Grm. Wasser gelöst, oxydirt wurde, ein gleiches, wie oben beschriebenes Resultat erhalten, und zwar resultirten in diesem Falle 6 Grm. Oel, das aus 5 Grm. nicht oxydirten Heptylens und 1 Grm. Triäthylcarbinol bestand, und 7 Grm. Kalisalz der flüchtigen Säure. Das Glycol war auch hier nicht vorhanden.

Wir sehen, dass bei der Oxydation des aus dem Triäthyl-

carbinol gewonnenen Heptylens mittelst Kaliumpermanganats als Hauptprodukte Propionsäure und Essigsäure gebildet werden. Dieses folgt auch aus der oben angeführten Structur des Heptylens, eines α-Methyl-β-Diäthyläthylens. Ferner sehen wir, dass bei der Oxydation des untersuchten Heptylens unter den gewählten Bedingungen entgegen den Erwartungen, indem man nach Analogie mit anderen Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe ein entsprechendes Glycol erhalten sollte, ein solches nicht entsteht; statt dessen konnte bei der Reaction die Bildung des Triäthylcarbinols constatirt werden. Diese letztere Thatsache erscheint interessant, weil sie die wahrscheinliche Vermuthung auszusprechen erlaubt, warum das untersuchte Heptylen sich nicht mit zwei Hydroxylgruppen vereinigt und das ihm entsprechende Glycol nicht liefert. Aller Wahrscheinlichkeit nach verhält sich das untersuchte Heptylen vermöge seiner ausgebildeten Eigenschaft, sich zu hydratisiren, so, dass es anfänglich Wasser addirt und in Triäthylcarbinol übergeht, welches sich alsdann oxydirt und die bei der Untersuchung gefundene Propionsäure und Essigsäure liefert.

Die Reaction verläuft somit nach folgenden Gleichungen:

1.


2.


72. Ueber das Allyläthylphenylcarbinol;

von

Al. Bogorodsky und J. Ljubarsky.

Die von Michael Saytzeff und Prof. Alexander Saytzeff[1]) entdeckte Methode der Gewinnung von ungesättigten tertiären Alkoholen durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Ketone, war bis jetzt nur zur Darstellung der Alkohole von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}.OH$ angewandt worden, deshalb erschien es von Interesse, die Anwendbarkeit dieser Methode zur Gewinnung tertiärer Alkohole, welche in ihrer Zusammensetzung Radicale der aromatischen Kohlenwasserstoffe enthalten, zu erforschen. Zu diesem Zwecke wurde von uns die Reaction von Allyljodid und Zink auf Aethylphenylketon zur Untersuchung gewählt, um auf diesem Wege, im Falle der Anwendbarkeit der dargelegten synthetischen Methode, im vorliegenden Falle zum Aethylphenyläthylcarbinol zu gelangen.

Zum ersten Versuche wurden 30 Grm. Aethylphenylketon und 75 Grm. Allyljodid (auf 1 Mol. Keton 2 Mol C_3H_5J) gemischt und tropfenweise durch einen Hahntrichter auf feinkörniges, gut angeätztes Zink, welches sich in einer Retorte befand, die mit Eiswasser gekühlt wurde, gegossen. Als die Mischung zugegossen war, wurde der Inhalt der Retorte im Verlaufe einer Woche bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei es nützlich war, die Reactionsprodukte mit einem Holzspahn täglich durchzumischen, um das Zusammenbacken in eine sehr harte Masse zu verhüten. Nach Verlauf der bezeichneten Zeit wurde in die Retorte Wasser gegossen und die Mischung so lange der Destillation unterworfen, als in die Vorlage mit den Wasserdämpfen noch Oeltropfen übergingen. Das erhaltene ölige Produkt wurde vom Wasser getrennt, über geschmolzener Pottasche getrocknet und der Destillation unterworfen. Nach dreimaliger Fractionirung wurden folgende Fractionen erhalten:

1. Bis zu 100°; 2. von 100°—200° und 3. 200°—220° verhältnissmässig sehr wenig; 4. Von 220°—235° die allergrösste Fraction, ungefähr 20 Grm.; 5. von 235°—238°, ungefähr 11 Grm.; 6. von 238°—250° etwas weniger als 11 Grm.; 7. 250°—280° sehr wenig.

Die niederen Fractionen waren fast farblos, die höheren gelblich gefärbt, und hatten einen angenehmen aromatischen Geruch. Die Analyse der Fractionen vom Siedep. 235°—238° und vom Siedep. 235°—250° gab folgende Resultate:

---

[1]) Ann. Chem. 185, 151.

Die Fraction vom Siedep. 235°—238°:

1. 0,1690 Grm. der Subst. gaben 0,4965 Grm. CO_2 u. 0,1370 Grm. H_2O.

Die Fraction vom Siedep. 235°—250°:

2. 0,1330 Grm. der Subst. gaben 0,4050 Grm. CO_2 u. 0,1115 Grm. H_2O.
3. 0,1370 Grm. der Subst. gaben 0,4135 Grm. CO_2 u. 0,1145 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_3H_5)(C_2H_5)(C_6H_5)C.OH$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	81,81	80,12	83,01	82,31 %
H	9,09	9,01	9,31	9,28 „.

Obgleich diese Analysen zeigten, dass die Substanz nicht ganz rein war, liessen sie doch keinen Zweifel zu, dass unter den Reactionsbedingungen wirklich der gesuchte Alkohol gebildet worden war. Das bei diesem Versuche gesammelte Material wurde, wie wir weiter unten sehen werden, zur Untersuchung der Umwandlungen des Alkohols verbraucht; zur Gewinnung des reinen Alkohols unternahmen wir die Darstellung grösserer Mengen.

Beim zweiten Versuche wurde zur Synthese des Allyläthylphenylcarbinols 107 Grm. Aethylphenylketon und 200 Grm. Allyljodid genommen (auf 1 Mol. Keton etwas mehr als 1 Mol. C_3H_5J). Das angewandte feinkörnige und gut angeätzte Zink wurde, damit die Reaction besser gelinge, mit gut angeätzten Zinkspähnen und einer kleinen Menge von zu feinem Pulver verriebenem Zinknatrium gemischt. Sowohl die Reaction, als auch die Abscheidung des Reactionsproduktes geschah genau wie im vorhergehenden Versuche. Das ölige Liquidum, welches nach der Zerlegung der Reactionsprodukte mit Wasser und Destillation erhalten worden war, wurde über geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Als Endresultat wurden nach dreimal wiederholter fractionirter Destillation folgende Fractionen erhalten:

Bis 215°	10 Grm.	
Von 215°—226°	43 Grm.	Als Rückstand ungefähr 10 Grm.
„ 226°—235°	5 „	
„ 235°—248°	17 „	

Die Fraction vom Siedep. 215°—226°, welche hauptsächlich aus unverändertem Aethylphenylketon bestand, wurde abermals mit Jodallyl und Zink unter denselben Bedingungen wie früher bearbeitet, und aus ihr bei der Fractionirung ungefähr 8 Grm. einer Portion vom Siedep. 235°—248° erhalten. Aus den auf diese Weise erhaltenen 25 Grm. einer Fraction vom Siedep. 235°—248° wurden bei erneuter Destillation 12 Grm. eines zwischen 238°—242° siedenden Körpers ausgeschieden, welcher bei der Analyse folgende Resultate gab:

1. 0,1280 Grm. der Subst. gaben 0,3840 Grm. CO_2 u. 0,1065 Grm. H_2O.
2. 0,2625 Grm. der Subst. gaben 0,7860 Grm. CO_2 u. 0,2175 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_3H_5, C_2H_5—C.OH, C_6H_5:	Gefunden: 1.	2.
C	81,82	81,81	81,66 %
H	9,09	9,24	9,20 „

Somit zeigen die Resultate der Analyse, dass die erhaltene Verbindung reines Allyläthylphenylcarbinol darstellt.

Das Allyläthylphenylcarbinol ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich und auch specifisch leichter als letzteres ist. Es besitzt einen eigenthümlichen, schwach aromatischen Geruch.

Die Oxydation des Allyläthylphenylcarbinols wurde unter solchen Bedingungen ausgeführt, dass das ihm entsprechende Glycerin entstand. In Reaction wurden 10 Grm. Alkohol vom Siedep. 235°—238° von der ersten Darstellung und 6 Grm. Kaliumpermanganat in 1procent. Lösung genommen. — Die Chamäleonlösung wurde in kleinen Quantitäten zum Alkohol in einer Mischung mit Wasser, welche durch Einbringen von Eisstücken gekühlt wurde, gegossen. Nach der Oxydation wurden aus den Reactionsprodukten mittelst Wasserdampfs ungefähr 2 Grm. Oel abdestillirt, welches hauptsächlich aus unverändertem Alkohol bestand. Alsdann wurde der Destillationsrückstand von den Oxyden des Mangans abfiltrirt, das alkalische Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur neutralen Reaction gesättigt und bis zur Trockne verdampft. Das Glycerin wurde aus dem Rückstande mit starkem Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Glycerin in Gestalt eines gelblichen, sehr dicken Syrups erhalten. Obgleich sich beim Lösen des Syrups in absolutem Alkohol und Versetzen mit Aether eine kleine Menge von Salzen ausschied, gab dennoch die von den letzteren abfiltrirte ätherisch-alkoholische Lösung ein Glycerin, welches eine grosse Beimischung von mineralischen Substanzen enthielt. Das Glycerin erwies sich in Aether löslich. Die Lösung in kleiner Menge Aether war klar, schied aber bei grösserer Verdünnung mit Aether einen bedeutenden Niederschlag von Salzen aus. Dennoch wurde auch im gegebenen Falle nach der Filtration und dem Abdestilliren des Aethers noch ein unreines Produkt erhalten, weil ein erneutes Lösen derselben in einer grösseren Menge Aether eine trübe Lösung gab, welche nach 12stündigem Absetzen an einem kühlen Orte am Boden und an den Wänden des Kolbens, zusammen mit gelblichen Tropfen des Glycerins, noch Salze abschied. Nach dieser Reinigung enthielt das Glycerin, wie es folgende Analyse zeigt, noch Beimischung mineralischer Körper.

0,1275 Grm. des Glycerins enthielten 0,0088 Grm. des Salzes, entspr. 2,98 %, u. gaben beim Verbrennen 0,3085 Grm. CO_2 u. 0,0985 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_2H_5)(C_6H_5)C.OH-CH_2-CH.OH-CH_2.OH$:	Gefunden: Mit den Salzen	Ohne Salze
C	68,57	65,98	68,02 %
H	8,57	8,58	8,84 „.

Zur weiteren Reinigung des Glycerins wurde folgende Methode angewandt. Das Glycerin wurde mit einer kleinen Menge Wasser geschüttelt und hierauf mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde bereits ein reines Glycerin erhalten, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

0,1440 Grm. des Glycerins gaben 0,2865 Grm. CO_2 u. 0,0915 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_2H_5)(C_6H_5)C.OH-C_3H_5(OH)_2$:	Gefunden:
C	68,57	68,53 %
H	8,57	8,91 „.

Ein Versuch, den Essigester in reinem Zustande zu gewinnen, war, wie wir gleich sehen werden, nicht von Erfolg gekrönt.

Das Erhitzen des Glycerins mit Essigsäureanhydrid in einem Kolben mit Rückflusskühler im Verlaufe von 36 Stunden und darauffolgendes Verdampfen der Essigsäure und des Ueberschusses vom Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbase führte zur Bildung eines Produktes, das bei der Bestimmung der Alkoholradicale folgendes Resultat gab:

0,1200 Grm. des Produktes erforderten zur Verseifung 0,05514 Grm. KOH, entsprechend 0,04234 Grm. Acetylgruppen.

	Berechnet für $(C_2H_5)(C_6H_5)C(O.COCH_3)_2C_3H_5$ / $O(COCH_3)$:	Gefunden:
C_2H_3O	38,39	35,28 %.

Auf Grund dieser Werthe kann gedacht werden, dass die für die Acetylgruppen erhaltene kleinere Grösse entweder durch den Umstand bedingt ist, dass unter den Versuchsbedingungen keine vollständige Aetherification des Glycerins erfolgte oder während der Reaction unter dem Einflusse von Essigsäureanhydrid aus einem Theil des Glycerins 1 Mol. Wasser abgespalten wurde und auf diese Weise sich ein Diacetylester des ungesättigten Glycols von der Zusammensetzung

$$(C_2H_5)(C_6H_5)C{=}CH-CH.O(COCH_3)-CH_2.O(COCH_3),$$

bildete.

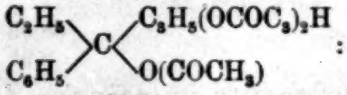
In einem Diacetylester des Glycerins sind 29,25 % C_2H_3O und in einem Diacetylester des ungesättigten Glycols 31,16 % C_2H_3O enthalten.

Um zu erforschen, welche von diesen Voraussetzungen Glaubwürdigkeit verdienen, wurde ein nochmaliges Erhitzen des gewonnenen Essigesters mit Essigsäureanhydrid einige Stunden bei 150° unternommen.

Wenn die erste Voraussetzung zutreffend war, so musste sich die Menge der Essigsäureradicale im Reactionsprodukte erhöhen; wenn aber die zweite Voraussetzung richtig ist, so musste die Quantität derselben sich dagegen vermindern deshalb, weil die Bildung einer grösseren Menge des Diacetylesters des ungesättigten Glycols vor sich gehen wird.

Der nach diesem Versuche erhaltene Essigester gab bei der Bestimmung der Acetylradicale folgendes Resultat:

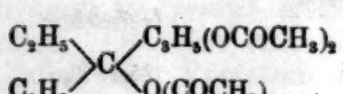
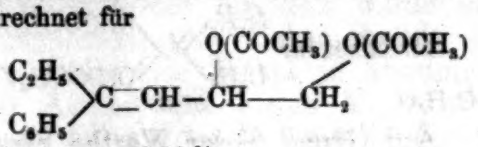
0,2045 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,08875 Grm. KOH, entsprechend 0,06814 Grm. Acetylgruppen.

	Berechnet für	Gefunden:
		
C_3H_3O	38,39	33,32 %.

Es wurde noch ein Versuch zur Gewinnung des Essigesters beim Erhitzen des Glycerins mit Essigsäureanhydrid bei 150° (15 Stunden lang) ausgeführt. Der erhaltene Ester gab bei der Bestimmung der Acetylgruppen und bei der Analyse folgendes Resultat:

0,3570 Grm. des Esters gaben 0,1165 Grm. Acetylgruppen, entsprechend 32,63 % C_2H_3O.

1. 0,1735 Grm. des Esters gaben 0,4255 Grm. CO_2 u. 0,1110 Grm. H_2O.
2. 0,2400 Grm. des Esters gaben 0,5865 Grm. CO_2 u. 0,1606 Grm. H_2O.

	Berechnet für	
	 ;	
C	64,28	69,56 %
H	7,14	7,24 „.

	Gefunden:	
	1.	2.
C	66,88	66,65 %
H	7,11	7,43 „.

Auf diese Weise kann aus den angeführten Untersuchungsresultaten der sehr glaubwürdige Schluss gezogen werden, dass der erhaltene Ester ein Gemisch von Triacetylester des Glycerins mit dem Diacetylester des ungesättigten Glycols ist.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXXVI. Zur Kenntniss des β-Naphtochinolins;

von

Ad. Claus und **H. Besseler.**[1])

Die Darstellung des β-Naphtochinolins gelingt leicht und mit befriedigender Ausbeute nach der ursprünglichen Skraup'schen[2]) Vorschrift, wenn genügend concentrirtes Glycerin zur Anwendung kommt und für ein richtiges Beschränken der Reactionstemperatur gesorgt wird. Beiläufig 135°—145° ist die günstigste Temperatur zum normalen Verlauf der Synthese. — Das durch Eingiessen der im Ganzen etwa $3^1/_2$ bis 4 Stunden lang im Oelbad auf dieser Temperatur gehaltenen Reactionsmasse in ihr doppeltes Volum Eiswasser und durch Uebersättigen mit Alkali[3]) abgeschiedene Rohprodukt wird mit Aether ausgeschüttelt und der aus dem abgehobenen und mit Pottasche getrockneten ätherischen Auszug nach dem Abziehen des Aethers gebliebene Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Die um 340° übergehende Fraction enthält wesentlich das β-Naphtochinolin, das bei nochmaliger Rectification als gelbes Oel übergeht und nach kurzer Zeit zu einer hellgelben, wachsähnlichen Masse erstarrt. Zur Reinigung löst man die rohe Base in möglichst wenig Schwefelsäurehydrat auf und giesst die kalte Lösung in Alkohol; nach kurzer Zeit krystallisirt das in Alkohol schwer lösliche Sulfat meist in schwach grünlich gefärbten Krystallen aus, und aus diesem Salz erhält man durch Zersetzen mit Soda die Base schon ziemlich rein mit dem Schmelzp. 89°—90°. Zur weiteren Reinigung durch Umkrystallisation eignet sich am besten heisser Petroläther, aus dem beim Erkalten das β-Naphtochinolin in fast farblosen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen mit dem Schmelzp. 94° sich ausscheidet.

---

[1]) Heinrich Besseler, Inaugur.-Dissert. Freiburg i. B. 1897.

[2]) Wien. Mon. 4, 437.

[3]) Besondere Vorsichtsmassregeln vergl. Besseler, Dissert. S. 9.

Die so gereinigte Substanz, deren Reinheit die folgenden Analysen beweisen, zeigt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck am Stickstoffthermometer den Siedepunkt 340°.

	Berechnet für $C_{13}H_9N$:	Gefunden:
C	87,15	87,12 %
H	5,02	4,98 „
N	7,83	8,01 „.

β-Naphtochinolin-Jodmethylat: $C_{13}H_9N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} + 2H_2O$.

Diese schon von Skraup und Cobenzl dargestellte Verbindung entsteht auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn die beiden Componenten im verschlossenen Gefäss etwa 24 Stunden lang stehen bleiben. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, hellgelben Nadeln, die bei 186° unter Zersetzung schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich aus der kochend hergestellten wässrigen Lösung schon beim Abkühlen auf 40°—50° in gelben, glänzenden Krystallen ab, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

	Berechnet für $C_{13}H_9N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	10,08	10,13 %
J	35,57	35,81 „.

	Berechnet für $C_{13}H_9N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$:	Gefunden:
J	39,56	39,80 %.

β-Naphtochinolin-Chlormethylat: $C_{13}H_9N\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + 2H_2O$.

Diese Verbindung wurde sowohl durch directe Umsetzung des Jodmethylates mit frischgefälltem Chlorsilber dargestellt, wie auch durch Neutralisation der aus den verschiedenen Methylaten bei der Zerlegung theils mit Alkalien, theils mit feuchtem Silberoxyd, theils mit Barythydrat erhaltenen, unten näher beschriebenen Ammoniumbasen mit Salzsäure gewonnen. Das Chlormethylat ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, so dass man es aus der wässrigen Lösung erst beim vollständigen Eindunsten zur Trockne in fester Form, als krystallinische Masse erhält; deutlichere Krystalle in Gestalt farbloser

Nadeln gewinnt man aus der, freie Salzsäure enthaltenden, wässrigen Lösung, oder wenn man diese oder die alkoholische Lösung mit Aether überschichtet längere Zeit stehen lässt. Beim raschen Erhitzen in der Capillare schmelzen die so erhaltenen farblosen Krystalle gegen 138°—140° unscharf in ihrem Krystallwasser, während die bei 120° vollkommen getrocknete Substanz den bemerkenswerth hohen Schmelzp. 236° zeigt.

Berechnet für $C_{13}H_9N\langle^{CH_3}_{Cl} + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	13,5	13,7 %
Cl	13,3	13,2 „ .
Berechnet für das entwässerte Salz:		Gefunden:
Cl	15,40	15,28 %.

Das Bichromat-Methylat:

$$\left(C_{13}H_9N\langle^{CH_3}\right)_2 . Cr_2O_7 + 2H_2O,$$

fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat zur wässrigen Lösung des Chlor-(Jod)methylates als gelber, pulveriger Niederschlag und liefert beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser kleine, gelbe Nädelchen, die 2 Mol. Wasser enthalten und beim Erhitzen in der Capillare bei 232° unter Zersetzung schmelzen.

Berechnet für $\left(C_{13}H_9N\langle^{CH_3}\right)_2 . Cr_2O_7 + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,6	6,12 %.
Berechnet für die entwässerte Substanz:		Gefunden:
Cr	17,4	18,01 %.

Das Sulfatmethylat: $\left(C_{13}H_9N\langle^{CH_3}\right)_2 . SO_4 + xH_2O$,

wird erhalten durch Zerreiben des Jodmethylates mit der äquivalenten Menge Silbersulfat unter Zugabe von etwas warmem Wasser oder warmem Alkohol. In Wasser ist das Sulfatmethylat ausserordentlich löslich und wird auch beim vollständigen Eindunsten dieser Lösung nicht als festes, krystallinisches Salz erhalten, sondern hinterbleibt als klebrige, gelbliche Masse, die sich in Wasser und Alkohol mit Leichtigkeit löst und in Form dieser Lösungen für die mit dem Sulfatmethylat anzustellenden Reactionen geeignetes Material bietet,

Der Versuch, das Sulfat aus seiner Lösung in absolutem Alkohol durch Ueberschichten dieser Lösung mit absolutem Aether zur krystallinischen Abscheidung zu bringen, scheint irgendwie ohne Beobachtung des Resultates verloren gegangen zu sein. Jedenfalls soll dieser Versuch zunächst wiederholt werden, da es in einer ganzen Reihe anderer Fälle nach dieser Methode gelungen ist, die sonst nicht krystallisirbaren Sulfate in krystallisirter Form darzustellen.

β-Naphtochinolin-Bromäthylat: $C_{13}H_9N\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix} + xH_2O$.

Die Vereinigung des β-Naphtochinolins mit Bromäthyl erfolgt schon merkbar schwerer, wie die mit Jodmethyl; sie ist erst eine vollständige, wenn 3—4 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf etwa 95° erhitzt wird.

In Wasser ist das Bromäthylat sehr leicht löslich, so dass es aus dieser Lösung nicht krystallisirt erhalten werden kann, sondern erst bei vollkommenem Eindampfen zur Trockne in fester Form hinterbleibt. Aus der Lösung der trocknen Verbindung in absolutem Alkohol dagegen werden leicht sehr schöne, massige Krystalle von gelber Farbe, wie es scheint, dem regulären System angehörend und Combinationen von Würfel und Oktaëder darstellend, gewonnen. Dieselben enthalten Krystallalkohol, den sie an der Luft unter Zerfall zu weissem Pulver sehr rasch verlieren, so dass die quantitativen Bestimmungen des Alkoholgehaltes für die immer mehr oder weniger verwitterten Präparate wenig übereinstimmende Resultate ergaben. Nur in ihrer Mutterlauge im verschlossenen Gefäss aufbewahrt, lassen sich diese Krystalle längere Zeit unverändert erhalten. Beständiger an der Luft scheinen die aus absolutem Methylalkohol gewonnenen Krystalle zu sein, die im Uebrigen der Aethylalkohol-Verbindung sehr ähnlich sind. Mit Amylalkohol entsteht eine Krystallalkohol-Verbindung nicht, vielmehr krystallisiren aus diesem Lösungsmittel farblose Nädelchen, die bei 238° schmelzen, d. h. denselben Schmelzpunkt zeigen, wie die verwitterten, resp. bei 110° getrockneten aus Aethylalkohol oder Wasser erhaltenen Präparate.

Die Brombestimmung der bei 110° entwässerten Substanz ergab:

	Berechnet für $C_{13}H_9N.C_2H_5Br$:	Gefunden:
Br	27,77	27,43 %.

Das β-Naphtochinolin-Jodäthylat entsteht durch directe Vereinigung der beiden Componenten auch bei mittlerer Temperatur. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in mässig löslichen gelben Nädelchen, die bei 206° unter Zersetzung schmelzen.

Das Bichromat-Aethylat:

$$\left(C_{13}H_9N\langle^{C_2H_5}\right)_2 . Cr_2O_7 + 2H_2O,$$

fällt aus der wässrigen Lösung des Bromäthylates auf Zusatz einer Kaliumbichromat-Lösung als gelber, pulvriger Niederschlag, und bildet, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, gelbe, mikroskopisch kleine Nädelchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und in der Capillare unter Zersetzung bei 212° schmelzen.

	Berechnet für $C_{30}H_{28}N_2.Cr_2O_7+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,04	5,8 %.
	Berechnet für die entwässerte Snbstanz:	**Gefunden:**
Cr	16,7	17,1 %.

Das β-Naphtochinolinchlorbenzylat:

$$C_{13}H_9N\langle^{C_7H_7}_{Cl} + 2H_2O,$$

bildet sich in einigermassen guter Ausbeute erst, wenn die Componenten 12—14 Stunden lang auf 100° erhitzt werden. — Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in derben, glasglänzenden Prismen und Säulen von bernsteinartiger Färbung, die nach dem Entwässern bei 196° schmelzen.

	Berechnet für $C_{13}H_9N.C_7H_7Cl+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	10,55	10,87 %.
	Berechnet für das entwässerte Präparat:	**Gefunden:**
Cl	11,6	11,55 %.

Das β-Naphtochinolin-bichromatbenzylat:

$$\left(C_{13}H_9N\langle^{C_7H_7}\right)_2 . Cr_2O_7 + 2H_2O,$$

fällt aus der Lösung des Chlorbenzylates in Wasser auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung als gelber, pulvriger Niederschlag, der aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann, ohne jedoch deutlichere Krystalle zu liefern. — Die entwässerte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 200°.

	Berechnet für $C_{40}H_{32}N_2.Cr_2O_7 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,55	4,85 %.

	Berechnet für das entwässerte Salz:	Gefunden:
Cr	13,9	14,1 %—14,08 %.

Zur Entscheidung der wichtigen Frage, in welchem Sinne die beschriebenen Alkylate bei der Einwirkung der verschiedenen Klassen von Metalloxyden zersetzt werden, d. h. welcherlei Art die, je nach Umständen, aus den β-Naphtochinolin-Alkylaten entstehenden Basen sind, wurde nach den schon vielfach und im Einzelnen ausgeführten Methoden verfahren. — Hier seien zunächst nur die thatsächlichen Resultate referirt, wie sie sich bei den einzelnen Untersuchungen ergeben haben. Auf die Besprechung ihrer theoretischen Bedeutung und Tragweite soll dagegen erst weiter unten zurückgekommen werden, wenn auch das Verhalten, welches die Alkylate des α-Naphtochinolins unter den entsprechenden Umständen bei ihren Verseifungen zeigen, zugleich mit in die Betrachtungen gezogen werden kann.

1. Einwirkung von Alkalien in wässriger Lösung.

Versetzt man die wässrige Lösung eines der angeführten Alkylate bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkali, so entsteht, wenn anders die Lösungen nicht gar zu verdünnt sind, nach kurzer Zeit eine Trübung — eine immer mehr zunehmende, emulsionartige Ausscheidung, welche beim Durchschütteln mit Aether von diesem sogleich vollkommen aufgenommen wird. Wenn man die sorgfältig abgehobene ätherische Lösung mit

wässriger Salzsäure durchschüttelt, so wird hinwiederum von dieser die ganze Menge der in Aether gelösten Base aufgenommen und gebunden, und beim Eindampfen des so entstandenen salzsauren Salzes kennzeichnet sich dieses durch seine Eigenschaften als identisch mit demjenigen Chloralkylat, welches dem in Reaction genommenen Alkylat zugehört. — Hat man beispielsweise eins der β-Naphtochinolin-Methylate der Verseifung mit Natron oder Kali unterworfen und, um jedem Nebenvorgang, wie Oxydation der entstehenden Base, möglichst vorzubeugen, von vornherein die Reaction unter einer bedeckenden Schicht Aether ausgeführt, so gelingt es sogar, nahezu in quantitativer Ausbeute die ganze Menge des in Reaction gebrachten Methylates nach dem beschriebenen Verfahren in Form des β-Naphtochinolin-chlormethylates, an seinem charakteristischen hohen Schmelzp. 236° leicht nachweisbar, wiederzugewinnen.

Kann es hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass bei der Einwirkung der Alkalien in wässriger Lösung die Alkylate des β-Naphtochinolins genau ebenso, wie die Alkylate des einfachen Chinolins zerlegt werden, nämlich unter Bildung solcher eigenartiger, in Aether löslicher Ammoniumbasen, wie ich sie unter der Bezeichnung von quaternären Alkyliden-Chinoliniumbasen zusammengefasst und gekennzeichnet habe, so ist es uns andererseits leider noch nicht möglich gewesen, eine dieser β-Naphtochinoliniumbasen in Substanz rein zu isoliren. — Aus der ätherischen Auflösung dürfte dieses auch überhaupt kaum zu erreichen sein, denn ebenso wie die emulsionsartigen Ausscheidungen aus den wässrigen, alkalischen Flüssigkeiten schon nach einiger Zeit beim ruhigen Stehen an der Luft eine immer mehr zunehmende Rothfärbung erleiden, ebenso erweisen sich diese Basen auch in der trocknen, ätherischen Lösung so leicht veränderlich, oxydirbar, dass bei einem jeden Versuch aus derartigen, von vornherein schwach gelb gefärten Lösungen durch Eindunsten, auch wenn es im Exsiccator geschieht, die Base zu gewinnen, schliesslich nichts als ein harzartiges, rothes, mehr oder weniger unzugängliches Zersetzungsprodukt hinterbleibt, in dem jedenfalls nur ein Theil der Alkylidenbase der Zersetzung entgangen noch unverändert enthalten ist, und aus dem sich wenigstens stets nur noch geringere Mengen

der Verbindung durch verdünnte Salzsäure ausziehen und in Form von Chloralkylat wiedergewinnen lassen.

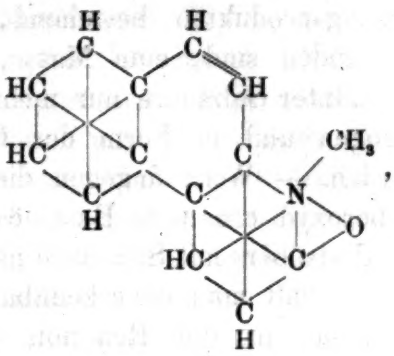
So wenig man nach dem Gesagten also eigentlich auch noch einen Grund haben dürfte, gegenüber der Thatsache, dass diese Art von quaternären Alkylidenbasen aus den Alkylaten des β-Naphtochinolins wirklich entstehen, ein Bedenken geltend zu machen, so wesentlich muss es andererseits doch immerhin erscheinen, auch von den specielleren Eigenschaften dieser in mancher Hinsicht besonders interessanten Derivate des β-Naphtochinolins einige Kenntniss zu haben. Es sollen daher die Versuche von Neuem mit grösseren Mengen an Material wieder aufgenommen werden. Vielleicht dass es dann gelingt, aus ganz concentrirten, frisch ausgekochten wässrigen Lösungen der leichter löslichen Alkylate durch Zersetzen und gleichzeitiges Entwässern mit festem Alkali die Alkylidenbasen direct in Substanz abzuscheiden. Ebenso wird die Einwirkung der Alkalien in alkoholischer Lösung noch eingehend zu studiren sein, um der Frage näher zu treten, ob resp. unter welchen Umständen auch von diesen Alkylidenbasen die Alkoxy-Alkylate[1]) erhalten werden.

Dass durch Oxydation die Alkylidenbasen des β-Naphtochinolins, wie überhaupt die entsprechenden Derivate der Chinolinalkylate, welche bei der Zersetzung durch Alkalien nicht Ammoniumhydroxydbasen bilden, in sogenannte Alkyl-Chinolone, nach der von mir gegebenen Interpretation: α-Phenolbetaïne"[2]), übergehen, haben wir durch besondere Versuche festgestellt. Zur Ausführung dieser Oxydation haben wir ausser der schon länger bekannten Methode durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung auch die Verseifung der Jodalkylate mit Quecksilberoxyd als oft brauchbares Verfahren aufgefunden, bei welchem in Folge der Abscheidung von Quecksilberjodür der Oxydationsvorgang besorgt wird: Ob auch bei genügender Verharzung der ätherlöslichen, quaternären Basen an der Luft in diesen Fällen wenigsten in geringen Mengen dieselben Oxydationsprodukte erhalten werden können, ist noch nicht endgültig festgestellt.

---

[1]) Vergl. Claus u. Kassner, dies. Journ. [2] 56, 322, resp. 332.
[2]) Siehe dies. Journ. [2] 53, 398.

Das Methyl-β-Naphtochinolon:



nach der gewöhnlichen Methode aus dem Jodmethylat dargestellt, krystallisirt aus Alkohol, oder aus Eisessig in kleinen, glänzenden, grünlichgelben Kryställchen, die bei 183° unter Zersetzung schmelzen. Von dem Präparat, dessen Untersuchung fortgesetzt wird, erhielt Dr. Besseler bei einer Stickstoffbestimmung das folgende Ergebniss:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO$:	Gefunden:
N	6,69	6,92 %.

---

2. Zersetzung der Halogenalkylate durch feuchtes Silberoxyd und der Sulfat-, resp. Bichromat-Alkylate durch Barythydrat.

Wird das Jodmethylat mit einem kleinen Ueberschuss über die berechnete Menge feuchten Silberoxyds und etwas warmem Wasser zusammengerieben, so nimmt in dem Grade, wie die Jodsilber-Bildung vorschreitet, die alkalische Reaction der Flüssigkeit zu und man erhält schliesslich eine jodfreie, stark basische, wässrige Lösung, welche beim Schütteln mit Aether nichts an diesen abgiebt, so dass auch der schon vor Beginn der Reaction übergeschichtete Aether, nach tüchtigem Durchschütteln von der umgesetzten Reactionsmasse abgehoben, beim Eindunsten keinen Rückstand hinterlässt. — Wird die stark alkalische, wässrige Lösung, nach dem Abfiltriren vom Jodsilber, zum Eindusten an der Luft sich selbst überlassen oder auch durch Erwärmen eingedampft, so tritt bald intensive Roth- und Braun-Färbung ein, und unter merkbar zunehmender Einbusse der basischen Reaction hinterbleibt schliesslich eine harzig klebrige, braune Masse, der Hauptsache nach aus Zer-

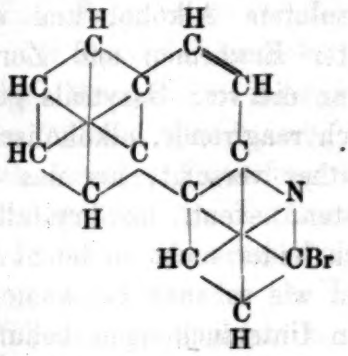
setzungsprodukten bestehend, die in Folge von Oxydation entstanden sind, eine Masse, aus der durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure nur mehr geringe Mengen der Base ausgezogen und in Form des Chlormethylates wieder erhalten werden. — Wird dagegen die frisch aus der Verseifung mit Silberoxyd erhaltene Basenlösung sofort nach der Entfernung des Jodsilbers mit Salzsäure neutralisirt und dann eingedampft, dann erhält man unverkennbar die ganze Menge des als Jodmethylat in die Reaction eingeführten β-Naphtochinolinpräparates in Gestalt von Chlormethylat mit den (S. 51) angeführten Eigenschaften (Schmelzp. 139°, resp. 236°) wieder.

Wird die mit Silberoxyd erhaltene wässrige Basenlösung mit einigen Tropfen Alkali versetzt und nun mit Aether durchgeschüttelt, dann zeigt sich, dass jetzt unter der Einwirkung des Aetzalkalis die ätherlösliche Alkylidenbase gebildet worden ist. Ohne Zusatz von Alkali aber geht von der Ammoniumhydroxydbase aus β-Naphtochinonalkylat nichts in die Aetherlösung und also auch nichts in die ätherlösliche Alkylidenbase über, und in dieser Beziehung zeigen eben diese Alkylatderivate aus β-Naphtochinolin einen wesentlichen und bedeutsamen Unterschied gegenüber den entsprechenden Derivaten aus Chinolin, denn die, durch Silberoxyd z. B. aus dem Chinolinjodmethylat unter den sonst gleichen wie den oben beschriebenen Umständen erhaltene, wässrige alkalische Lösung giebt beim Schütteln mit Aether schon für sich auch ohne Zugabe von Alkali sofort die ätherlösliche Methylenchinoliniumbase an diesen ab.

Ist somit der experimentelle Nachweis für diesen wichtigen Unterschied, durch welchen sich die einerseits aus dem β-Naphtochinolin, andererseits aus dem Chinolin derivirenden, quaternären Ammoniumhydroxydbasen in ihrem Verhalten gegen einander abheben, auf das Bestimmteste und Sicherste festgestellt, so ist es uns andererseits leider noch nicht gelungen, einer dieser Ammoniumhydroxydbasen des β-Naphtochinolins in fester Form darzustellen und im reinen isolirten Zustand seinen allgemeinen Eigenschaften nach zu definiren. — Unsere Erwartung, dass dieses Ziel am besten, abgesehen von der Umsetzung der Halogenalkylate mit Silberoxyd, dadurch zu erreichen sein werde, dass man die Sulfat-, resp. Bichromat-Alkylate mit

absolutem Alkohol und der berechneten Menge Aetzbaryt unter Erwärmen und Zerreiben zur Umsetzung bringt und dann die vom Barytsalz getrennte, in jedem Falle stark alkalisch reagirende, alkoholische Lösung mit der nöthigen Menge Aether versetzt, um das quaternäre Ammoniumhydroxyd im festen, event. im krystallisirten Zustand abzuscheiden, hat sich leider nicht so leicht und einfach erfüllt. Wie es scheint, und wie es auch bei analog ausgeführten Versuchen, z. B. bei den Untersuchungen behufs der Darstellung der quaternären, aus den Chinaalkaloiden sich ableitenden Ammoniumhydroxydbasen im krystallisirten Zustand, constatirt werden konnte, kommt es, damit die Ausscheidung dieser Basen durch den Aether in fester, krystallinischer Form erfolgen kann, wesentlich darauf an, dass eine bestimmte Menge Wasser und nicht mehr in der alkoholischen Lösung vorhanden ist; dass also, absoluten Alkohol vorausgesetzt, der zu verwendende Aetzbaryt von ganz bestimmtem Wassergehalt gewählt wird. — Dass unter den angegebenen Umständen aus den Sulfat- und Bichromat-Alkylaten durch Aetzbaryt wenigstens vorwiegend die Ammoniumhydroxydbase und nicht Alkylidenbase gebildet wird, geht ohne Weiteres daraus hervor, dass beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser keinerlei Ausscheidung oder Trübung eintritt. Und im Uebrigen erhielten wir ja auch in allen unseren bezüglichen Versuchen stets eine der Menge nach unseren Erwartungen durchaus entsprechende, stark alkalisch reagirende, in Wasser sehr leicht lösliche, geradezu zerfliesliche Ausscheidung, deren salzsaures Salz mit dem entsprechenden Chloralkylat identisch ist, und z. B. bei dem mit Sulfatmethylat ausgeführten Versuche sich als das bei 139°, resp. bei 236° schmelzende Chlormethylat ergab; allein diese Abscheidungen hatten bisher stets die Consistenz von dicken, syrupförmigen Flüssigkeiten, und unsere Bestrebungen, sie durch weiteres Trocknen in die gewünschte feste Form überzuführen, haben bisher noch nicht zu bestimmten Resultaten geführt.

β-Brom-β-naphtochinolin:
(β-Brom-2-naphtochinolin)



Bei den Versuchen, Brom substituirend in das Molekül des β-Naphtochinolins einzuführen, bewährt diese Base in Betreff ihrer Bromirbarkeit die weitestgehende Analogie mit dem einfachen Chinolin. — Auch die Neigung des β-Naphtochinolins, Brom in sein Molekül substitutionell aufzunehmen, muss hiernach als eine sehr beschränkte erscheinen, denn es gelingt nach unseren Erfahrungen auf keinem anderen Wege, eine mit auch nur annähernd brauchbarem Resultat verlaufende Bromirung zu erzielen, als auf dem Wege der Claus-Collischonn'schen Methode, und selbst auch nach diesem Verfahren ist die Ausbeute an dem gewünschten Monobromderivat immerhin noch eine verhältnissmässig recht bescheidene.

Zur Darstellung des β-Naphtochinolinhydrobromats wird am besten gleich von vornherein die Chloroformlösung der Base in Anwendung genommen und, nachdem diese mit trocknem Bromwasserstoffgas gesättigt ist, sogleich mit 1 Mol. Brom (in reichlicher Abmessung) unter lebhafter Durcharbeitung versetzt. Das sich darauf hin ausscheidende Bibromadditionsprodukt bietet, in dieser Weise dargestellt, den nicht zu übersehenden Vortheil, dass es leicht alles ihm anhängende Chloroform abgiebt, während bei der Darstellung des β-Naphtochinolinhydrobromat-dibromids in Eisessiglösung diese Verbindung allerdings ebenso leicht und wohl noch schöner krystallisirt erhalten wird. Allein bei dem auf diese Weise aus Eisessig gewonnenen Präparat ist es viel schwieriger, das anhaftende Lösungsmittel ganz vollständig aus den Krystallen zu entfernen; Dass aber gerade das letztere möglichst exact geschehen ist, ist für den ganzen Verlauf des Zersetzungsprocesses bezüglich einer günstigen Ausbeute an gebromtem Naphtochinolin von der grössten Bedeutung.

Das trockne Hydrobromatdibromid wird, nachdem ihm mit Vortheil noch einige Tropfen Brom zugesetzt sind, im geschlossenen Rohr, und zwar am besten in mässig beschränktem Raum, 10—12 Stunden lang auf 190°—200° erhitzt. Nach beendigter Reaction wird die ganze Masse, die einen mehr oder weniger zusammengeschmolzenen braunen Kuchen oder Klumpen bildet, in heisser Salzsäure von mittlerer Concentration aufgenommen. Aus der filtrirten Lösung fallen zunächst beim Verdünnen mit Wasser die verharzten und die höher bromirten Produkte aus, nach deren Entfernung aus der verdünnten Lösung der nichtdissociirten Salze dann durch wiederholte fractionirte Fällung mittelst Alkali, resp. Ammoniak schliesslich das β-Brom-2-naphtochinolin als ein blendendweisser, flockiger Niederschlag erhalten wird, der nach der Sublimation den Schmelzp. 117° zeigt. — In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig etc. ist die neue Verbindung ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in schönen, mit deutlich ausgesprochener Crèmefärbung seideglänzenden, langen Nadeln, welche gleichfalls bei 117° bis 118° schmelzen. In Petroläther löst sich unser Präparat weniger leicht, in Wasser ist es unlöslich. In feinvertheiltem Zustand stellt es ein schneeweisses Pulver dar, das den nämlichen Schmelzp. 117° zeigt. — Bei den von Dr. Besseler ausgeführten Brombestimmungen wurden folgende Werthe erhalten.

	Berechnet für $C_{13}H_8BrN$:	Gefunden:	
Br	31,00	31,49	30,85 %.

Um für das Bromatom in unserem neuen β-Naphtochinolinderivat den Stellungsnachweis zu liefern, haben wir uns einer Erfahrung bedient, die wir bei Gelegenheit einiger allgemeiner Versuche über die Oxydirbarkeit des β-Naphtochinolins gemacht hatten. In der That, wie wir im Anfang unserer Untersuchungen (s. weiter unten) constatirt hatten, dass bei der Einwirkung der nöthigen Menge Chromsäure auf β-Naphtochinolin in Schwefelsäurelösung unter den geeigneten Umständen in befriedigender Ausbeute Pyridindicarbonsäure und Nicotinsäure erhalten werden, so wird auch unser neues Brom-

derivat in der gleichen Weise oxydirt, und da hierbei in entsprechender Ausbeute die nämliche β-Brompyridindicarbonsäure und die nämliche β-Bromnicotinsäure, wie bei der Oxydation des β-Bromchinolins, entstehen (die erstere kennbar an ihrem bei 164° liegenden Schmelzpunkt, der unter Kohlensäureentwicklung allmählich auf 186°, den Schmelzpunkt der letzteren steigt), so ist mit diesem Nachweis wohl einwurfsfrei festgestellt, dass auch in unserem Brom-β-naphtochinolin das Bromatom die β-Stellung des Pyridinringes einnehmen muss.

Zur Ausführung des Oxydationsvorganges sei noch folgendes Nähere angeführt. Auf 1 Gewichtstheil Bromnaphtochinolin werden etwa 2—2½ Gewichtstheile reine Chromsäure in einem Ueberschuss von Schwefelsäure mittlerer Concentration zur Reaction gebracht. Nach etwa vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird die saure Flüssigkeit genau neutralisirt und aus den durch Fällen mit Bleiacetat, resp. Kupferacetat erhaltenen Niederschlägen die Brompyridincarbonsäure in der bekannten Weise gewonnen.

β-Brom-2-naphtochinolin-jodmethylat:

$$\overset{\beta.}{Br}.C_{13}H_8N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown J\end{matrix} + 1\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Diese Verbindung entsteht durch Vereinigung der beiden Componenten bei gewöhnlicher Temperatur, doch ist die Addition wohl auch nach 24stündigem Stehen kaum eine vollständige. — In Wasser ist das Jodmethylat wenig löslich und scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung als gelbes Krystallpulver aus. In Alkohol löst es sich leichter, doch erhält man auch aus solcher Lösung nur kleine, lichtgelbe Nädelchen. Beide Präparate schmelzen bei 225°. — Bei den Analysen gelangte Dr. Besseler zu folgenden Ergebnissen.

	Berechnet für $C_{13}H_8BrN.CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,32	6,28 %.
	In der entwässerten Substanz:	Gefunden:
J	31,75	30,65 %.

Dieses Jodmethylat war wesentlich zu dem Zwecke dargestellt, um festzustellen, ob durch den Eintritt eines Bromatoms in das Molekül des β-Naphtochinolins in dem charakteristischen Verhalten der Alkylate dieser Base eine nachweisbare Veränderung bedingt würde. Wie der Versuch gezeigt hat, ist das durchaus nicht der Fall. Durch die Einwirkung der Alkalien in wässriger Reaction entsteht mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften, genau wie aus den Alkylaten des unbromirten Naphtochinolins, die in Aether lösliche Methylenammoniumbase, während durch Silberoxyd nur das Ammoniumhydroxyd (ohne jede Spur einer ätherlöslichen Verbindung) erzeugt wird. Beide Arten von Basen liefern beim Eindampfen ihrer salzsauren Lösungen dasselbe

β-Brom-2-naphtochinolin-chlormethylat:

$$\overset{\beta.}{\mathrm{Br}}\cdot C_{13}H_8N\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + xH_2O,$$

welches auch aus dem Jodmethylat direct durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt wurde. Dasselbe wird nur als undeutlich krystallinische Masse erhalten, deren Schmelzp. bei 237° liegt. — Die Analyse ergab Hrn. Besseler:

	Berechnet für $C_{13}H_8BrN.CH_3Cl$:	Gefunden:
Cl	11,37	11,22 %.

Nitro-β-Naphtochinolin.

Wenn man die Nitrirung des β-Naphtochinolins in der Weise ausführt, dass man in die unter 0° abgekühlte Lösung von 10 Gewichtsth. der Base in 40 Gewichtsth. Schwefelsäurehydrat unter guter Kühlung und unter ständigem Inbewegunghalten des ganzen Reactionsgemisches ein Nitrirungsgemisch von $7^1/_2$ Gewichtsth. rauchender Salpetersäure und 15 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat nach und nach einträgt, dann kann man leicht und in befriedigender Ausbeute ohne erwähnenswerthe Nebenprodukte das im Folgenden beschriebene Nitroderivat des β-Naphtochinolins als einziges Produkt erhalten.

Nachdem das Eintragen des Nitrirungsgemisches beendigt ist, giesst man die Reactionsmasse in so viel Eiswasser, dass eine etwa entstehende Ausscheidung wieder vollkommen klar

aufgelöst wird, und stumpft alsdann die saure Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak oder Natronlauge ab. Erst dadurch wird das gebildete Nitro-β-naphtochinolin als gelbbrauner, flockiger Niederschlag ausgeschieden und nach dem Abfiltriren und Trocknen wird nun der letztere zur Reinigung längere Zeit mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gekocht.

Die in dieser Weise präparirte Nitroverbindung krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden, lichtbräunlich gelben Nadeln, welche einheitlich bei 165° schmelzen. — Bei der Stickstoffbestimmung hat Dr. Besseler erhalten:

	Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2$:	Gefunden:
N	12,50	12,21 %.

Bei der Oxydation dieses Nitronaphtochinolins, die in der oben beschriebenen Weise mit Chromsäure in Schwefelsäurelösung ausgeführt wurde, resultirte in entsprechender Menge Pyridindicarbonsäure, resp. Nicotinsäure. Daraus folgt mit Bestimmtheit, dass in Uebereinstimmung mit der bisher noch ausnahmslos als zutreffend befundenen Regel auch in diesem Fall die Nitrirung nicht am Pyridinring erfolgt ist, sondern hier also den Naphtalinkern betroffen hat. Die nähere Bestimmung des von der Nitrogruppe am Naphtalinkern eingenommenen Ortes muss vor der Hand noch vorbehalten bleiben, doch sind darauf hinzielende Untersuchungen, die dieses Ziel theils mehr, theils weniger direct zu erreichen suchen, schon seit einiger Zeit und in verschiedener Richtung in meinem Laboratorium im Gange.

Nitro-β-naphtochinolin-jodmethylat:

$$NO_2 . C_{13}H_8N\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ \diagdown\\ J\end{matrix} + 2H_2O.$$

Durch den Eintritt der Nitrogruppe in das Naphtochinolinmolekül ist die Fähigkeit, Jodmethyl zu addiren, merkbar geschwächt; erst nach mehrstündigem Erhitzen der beiden Componenten im Rohr auf Wasserbadtemperatur hat sich die Vereinigung vollzogen. Das Jodmethylat, in der üblichen Weise gereinigt, krystallisirt aus Wasser in schönen gelben, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen in der Capillare, nach-

dem sie ihr Krystallwasser verloren haben, bei 150° sich zu bräunen beginnen und bei 210° unter Zersetzung schmelzen.

	Berechnet für $C_{13}H_9N_2O_2.CH_3J+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	8,95	8,44 %.

	Berechnet für das entwässerte Präparat:	Gefunden:
J	34,69	34,76 %.

Das Nitro-β-naphtochinolin-chlormethylat:

$$NO_2.C_{13}H_8N\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix},$$

wurde zunächst direct aus dem Jodmethylat mit Chlorsilber dargestellt, nachher aber auch aus den mittelst Alkali und Silberoxyd aus dem Jodmethylat abgeschiedenen Basen indirect durch Neutralisiren mit Salzsäure erhalten; alle drei, in den verschiedenen Weisen gewonnenen Präparate erwiesen sich als dieselbe Verbindung: In Wasser sehr leicht löslich und aus dieser Lösung nicht gut krystallisirt zu erhalten, aus absolutem Alkohol dagegen in schönen, glänzenden, durchsichtigen Säulchen und Prismen krystallisirend, die bei 218° schmelzen. — Bei der Chlorbestimmung fand Dr. Besseler:

	Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2.CH_3Cl$:	Gefunden:
Cl	12,77	12,71 %.

Amido-β-naphtochinolin: $NH_2.C_{13}H_8N$.

Die Ueberführung des Nitro-β-naphtochinolins in die Amidoverbindung vollzieht sich leicht durch Reduction mit Zinnchlorür in Lösung von conc. Salzsäure. Nach 3—4stündigem Erhitzen einer Lösung von 5 Grm. der Nitroverbindung in 20 Ccm. conc. Salzsäure, in welche 15 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür eingetragen werden, auf dem Dampfbad ist die Umsetzung beendigt. Die mit Eiswasser genügend verdünnte, rothe Reactionsflüssigkeit wird mit Aether überschichtet und sodann durch Uebersättigen mit Natronlauge die gebildete Amidoverbindung aus dem Zinndoppelsalz abgeschieden. Dieselbe löst sich beim Durchschütteln im Aether auf und aus der abgehobenen, gelbgrün gefärbten ätherischen Lösung hinterbleibt nach dem langsamen Verdunsten des Aethers das

Amido-β-naphtochinolin in langen, glänzenden, intensiv

gelben Krystallen, die im vollständig reinen Zustand bei 158° schmelzen, beim Aufbewahren aber, wie es scheint, besonders unter dem Einfluss des Lichtes allmählich eine Veränderung unter Verlust ihres Glanzes und unter Annahme einer dunkleren, mehr grünbraunen Farbe erleiden. — Die Base löst sich, wie das ja für so ziemlich alle amidirte Chinolinabkömmlinge gilt, in überschüssigen Säuren mit rother Farbe auf; aus der Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisirt aber z. B. doch nur das Salz mit 1 Mol. Salzsäure in Form von feinen, hellgelben Nädelchen aus. — Bei den Elementarbestimmungen der krystallisirten Base erhielt Dr. Besseler folgendes Ergebniss:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$:	Gefunden:
C	80,41	80,25 %
H	5,15	5,93 „
N	14,43	14,12 „.

Es sei noch bemerkt, dass sich dieses Amido-β-Naphtochinolin glatt diazotirt und dass sich beim Umkochen des Diazosulfates in verdünnter Schwefelsäure ohne Schwierigkeit die entsprechende Oxyverbindung erhalten lässt, die im reinen Zustand bei 208°—211° schmilzt, und für die Definition und den Stellungsnachweis dieser Serie von aus dem beschriebenen Nitroderivat des β-Naphtochinolins erhaltenen Abkömmlingen wohl einmal den Ausgangspunkt zu bilden verspricht.

Amido-β-Naphtochinolin-jodmethylat:

$$NH_2.C_{13}H_8N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} + 2H_2O,$$

entsteht durch directe Vereinigung der beiden Componenten, wenn dieselben in berechneten Mengen im Rohr etwa 1 Stunde lang auf Wasserbadtemperatur zusammen erhitzt werden. — Das Jodmethylat krystallisirt aus der wässrigen Lösung in granatrothen, glänzenden Säulchen und Prismen, deren Schmelzpunkt sich zu 237° bestimmt. — Die Krystallwasser- und die Halogenbestimmung liessen Dr. Besseler finden:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2.CH_3J+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,6	9,3 %.
	Berechnet für das entwässerte Präparat:	Gefunden:
J	37,7	37,51 %.

Das Amido-β-Naphtochinolin-chlormethylat:

$$NH_2 . C_{13}H_8N\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + 2H_2O,$$

wurde sowohl direct aus dem Jodmethylat mit Chlorsilber dargestellt, wie indirect aus den durch Kali und durch Silberoxyd abgeschiedenen Basen bei der Neutralisation mit Salzsäure erhalten. — Es krystallisirt in kleinen, rothen Krystallen, die bei 256° schmelzen. — Die analytischen Bestimmungen haben Dr. Besseler zu den folgenden Resultaten geführt:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2.CH_3Cl+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	12,85	12,51 %.
	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2.CH_3Cl$:	Gefunden:
Cl	14,52	14,54 %.

Auch die Alkylate des nitrirten sowohl, wie des amidirten β-Naphtochinolins zeigen in ihrem Verhalten bei der Zersetzung durch Alkalien einerseits, durch feuchtes Silberoxyd andererseits noch ganz unverändert die Eigenthümlichkeiten, welche für die Alkylate des β-Naphtochinolins im Gegensatz zu den Alkylaten des Chinolins charakteristisch sind. Speciell wurde namentlich für die aus der nitrirten sowohl wie aus der amidirten Verbindung sich ableitende Methylammoniumhydroxydbase durch besondere Versuche festgestellt, dass keine derselben ohne Behandlung mit Alkali in die entsprechende ätherlösliche Methylenammoniumbase überzugehen vermag.

Es sind diese letzteren Thatsachen in theoretischer Beziehung von ganz besonderer Wichtigkeit und Bedeutung, weil sie, wie in späteren Betrachtungen noch eingehender ausgeführt werden soll, darauf hinweisen, dass für die Verschiedenheit, welche Chinolin und β-Naphtochinolin in der Reactionsfähigkeit ihrer Alkylate zeigen, ein Unterschied in der Constitution anzunehmen ist, demgegenüber die Einführung bestimmter Substituenten in das Molekül des β-Naphtochinolins ohne jeden modificirenden Einfluss bleibt.

Freiburg i. B., Anfang Januar 1898.

CLXXXVII. Zur Kenntniss des α- oder (1)-Naphtochinolins;

von

Ad. Claus und P. Imhoff.[1])

Wie schon von dem Entdecker besonders[2]) betont worden ist, erweist sich die synthetische Darstellung des sogen. α-Naphtochinolins als eine bemerkenswerth schwierigere und unausgiebigere, als die der β-Isomeren; und auch uns ist es trotz der mannigfachsten Bemühungen unter Ausnützung der mancherlei neueren, für diese Synthese zugänglich gewordenen Hülfsmittel im Ganzen nur bis zu einem gewissen Grad, d. h. in beschränktem Maasse gelungen, Aenderungen, resp. Verbesserungen aufzufinden, die einen glatteren, günstigeren Verlauf der Reaction und damit eine reichlichere Ausbeute zu gestatten geeignet sind.

In dieser Beziehung bietet zunächst die Anwendung von Arsensäure als Oxydationsmittel nach den von Dr. Imhoff gemachten Erfahrungen einen nicht zu unterschätzenden Vortheil, und ebenso erweist sich die Anwendung eines nicht zu geringen Ueberschusses an Glycerin für den günstigen Verlauf besonders förderlich, insofern dadurch die Reactionsmasse flüssiger und somit die gegenseitige Einwirkung der Reagentien eine ruhigere und gleichmässigere wird. Ferner ist Naphtylamin sowohl wie Arsensäure in möglichst feinpulverigem Zustand anzuwenden, und zwar werden beide in gleichen Gewichtsmengen (je 30 Grm.) zunächst mit dem dickflüssigen Glycerin (110 Grm.) aufs innigste gemengt und dann erst wird das Schwefelsäurehydrat (70 Grm.) unter fortwährendem Bewegen und gutem Mischen nach und nach eingetragen, so dass die bei der jedesmaligen Zugabe auftretende Wärmeentwicklung sich gleichmässig durch die ganze Masse vertheilt und ausgleicht. Auf diese Weise gelingt es, und diesem Umstand ist grosses Gewicht beizulegen, eine nahezu vollständige und klare Lösung der Ingredientien schon ohne jede Wärmezufuhr von aussen zu erreichen. — Um die letzten, noch nicht ganz in

---

[1]) Paul Imhoff, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1897.

[2]) Zd. Skraup, Wien. Mon. 2, 139 und 4, 459.

Lösung aufgenommenen Theilchen der Arsensäure, die beim Erhitzen auf die Umsetzungstemperatur von 150°—155° local zu weit gehende Oxydation und Verharzung bewirken würden, zum Zergehen zu bringen, wird zunächst noch unter fortwährendem Schütteln im Paraffinbad auf 100° erhitzt, bis eine lichtbraune (nicht grünliche), klare Lösung entstanden ist. Erst dann wird durch Erhitzen auf 150°—155° der eigentliche Umsetzungsprocess eingeleitet und durch etwa fünfstündiges Einhalten dieser Temperatur, aber unter sorgfältiger Vermeidung einer jeden weiteren Steigerung derselben, zu Ende geführt. — Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass eine mit wenig[1]) Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung einen rein orangegelben Niederschlag erzeugt und nicht mehr zur Blaufärbung der Flüssigkeit (durch Oxydation von unverändert vorhandenem α-Naphtylamin bedingt) Veranlassung giebt.

Zur Gewinnung des α-Naphtochinolins wird die noch warme Reactionsmasse zunächst mit wenig Wasser vorsichtig verdünnt und dann unter stetem Umrühren in eine grössere Menge Wasser — bei den oben angegebenen Mengen in zwei Liter — eingetragen. Nach dem Abfiltriren der hierbei als brauner Niederschlag ausgeschiedenen, vornehmlich harzartigen Produkte wird das Filtrat nach dem Ueberschichten mit Aether im Scheidetrichter mit Alkali übersättigt und aus der auf diese Weise erhaltenen ätherischen Lösung das rohe α-Naphtochinolin erhalten. Dasselbe ist mit überhitztem Wasserdampf flüchtig. Durch Uebertreiben erhält man es krystallinisch in hellgrauer Farbe und zum sofortigen Weiterarbeiten verwendbar. An der Luft ist das so gewonnene Material ziemlich beständig. Erst nach einigen Tagen zeigt sich eine geringe Bräunung. Will man das Präparat vollkommen rein haben, so verwandelt man es am besten in das chromsaure Salz und gewinnt es aus diesem durch Aetznatron.

Das α-Naphtochinolin ist eine angenehm riechende Base; Es ist in allen Lösungsmitteln wie Aether, Alkohol, Petrol-

[1]) Die Verdünnung darf nur mit wenig Wasser geschehen, weil sonst das etwa noch vorhandene α-Naphtylamin als schwerlösliches Sulfat ausfällt, und sich damit dem Nachweis bei der Prüfung auf die Vollständigkeit der Reaction entzieht.

äther, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Wasser unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen Blättchen, sonst bildet es gern zusammenhängende Krystallmassen, die in ihren Formen an die Combinationsaggregate von Rhodanammoniumkrystallisationen erinnern, und unter Umständen auch wie gestreifte Säulen aussehen. — Das α-Naphtochinolin schmilzt bei 51° und siedet bei 338° (uncorr.), bei nicht viel über den Siedepunkt gesteigerter Temperatur (von Dr. Imhoff beobachtet 345°) beginnt es Zersetzung zu erleiden. — Die seiner Zeit von Skraup[1]) gemachte und in alle Lehrbücher übergegangene Angabe von dem bei 747 Mm. Druck berechneten Siedep. von 251° dürfte wohl auf einen Druckfehler statt 351° (corr.) zurückzuführen sein.

In jeder Hinsicht documentirt sich das α-Naphtochinolin als eine bemerkenswerth difficilere und leichter Zersetzungen zugängliche Substanz, als das isomere β-Naphtochinolin. — Die Analysen unseres reinen Präparates lieferten Hrn. Dr. Imhoff bei den Bestimmungen folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{13}H_9N$:	Gefunden:
C	87,15	86,98 %
H	5,02	5,04 „
N	7,83	7,98 „.

Bezüglich der Salze des Naphtochinolins seien die früheren Angaben Skraup's (a. a. O.) im Folgenden kurz durch Anführung der einzelnen Schmelzpunkte vervollständigt.

Das salzsaure Salz: $C_{13}H_9N.HCl$, aus der Lösung der Base in absolutem Alkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas und Ueberschichten mit Aether dargestellt, bildet kleine, im einzelnen fast farblose Nädelchen, die in grösseren Mengen zusammengehäuft, von deutlich gelber Farbe erscheinen. Sie beginnen, in der Capillare erhitzt, gegen 203° zu erweichen und sind bei 213° geschmolzen.

Das Disulfat: $C_{13}H_9N.H_2SO_4$, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in derben, glasglänzenden Säulen und Prismen

---

[1]) Wien. Mon. 2, 165. — Vergl. z. B. Beilstein, organ. Chem. (2. Aufl.) 3, 842. Ferner Calm-Buchka, Chemie des Pyridins, S. 504. Kühling, Orthocondensationen, S. 411. Richter-Anschütz (7. Aufl.) 2, 546.

von gleichfalls schwach gelblichem Schimmer und schmilzt in der Capillare bei 213°.

Das Nitrat: $C_{13}H_9N.HNO_3$, schiesst aus der Lösung der Base in verdünnter Salpetersäure beim langsamen Eindunsten in prachtvoll seideglänzenden, dünnen Nadeln mit schwach gelblichem Schimmer an. Das krystallisirte Salz schmilzt bei 88° im Krystallwasser. Das entwässerte Präparat zeigt den Schmelzp, 135°—137°.

Das Bichromat, intensiv gelbe, glänzende Krystallsäulchen, besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 130° sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen.

Das Platindoppelsalz endlich, aus der heissen salzsauren Lösung in kleinen, gelben Nädelchen krystallisirend, die ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie beim Erhitzen auf 115° abgeben, schmilzt in der Capillare gegen 224° unter Aufschäumen und lebhafter Zersetzung.

α-Naphtochinolinjodmethylat: $C_{13}H_9N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$.

Bei gewöhnlicher Temperatur dürfte die Vereinigung der beiden Componenten zu diesem Jodmethylat kaum oder gar nicht erfolgen, wie denn überhaupt bei mässigem Erhitzen unterhalb 100° die Addition auch nur sehr langsam vor sich geht. Andererseits aber findet bei höherer, das heisst auf 130°—150° gesteigerter Temperatur wieder zu sehr Verharzung und Bildung unliebsamer Nebenprodukte statt, so dass aus einer Reihe von mannigfach abgeänderten Versuchen Dr. Imhoff constatiren konnte, dass das Resultat am günstigsten ist, wenn man unter Anwendung von etwa 5 Gewichtsth. Jodmethyl auf 4 Gewichtsth. α-Naphtylamin — d. i. ungefähr das Verhältniss von $1^1/_2$ Mol. zu 1 Mol. — das Gemisch im geschlossenen Rohr ca. 5 Stunden lang auf 115° erhitzt. — Der nach dem Erkalten festgewordene Röhreninhalt wird zur Entfernung der wohl unvermeidlichen, theils verharzten, theils jodreicheren Nebenprodukte wiederholt mit Aether ausgewaschen, solange sich dieser noch merklich färbt. Sodann wird der Rückstand in absolutem Alkohol aufgelöst und aus dieser Lösung das Jodmethylat entweder direct krystallisirt oder besser durch Zusatz von Aether ausgeschieden.

Das so gewonnene Jodmethylat krystallisirt aus wässriger wie aus alkoholischer Lösung in prachtvollen goldgelben, glasglänzenden Nadeln und Säulen, welche beim Erhitzen in der Capillare bei 175° sich bräunen und bei 179° zu einem klaren, gelben Oel zerfliessen.

Für das aus Alkohol krystallisirte Präparat erhielt Dr. Imhoff bei der Jodbestimmung das folgende Resultat.

	Berechnet für $C_{13}H_9N.CH_3J$:	Gefunden:
J	39,46	39,28 %.

α-Naphtochinolin-chlormethylat:

$$C_{13}H_9N\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + xH_2O \text{ (?)}.$$

Diese Verbindung haben wir sowohl aus dem Jodmethylat direct durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt, wie auch indirect aus den durch Alkali, resp. Silberoxyd abgeschiedenen Basen bei der Neutralisation mit Salzsäure erhalten. — Wird im ersteren Fall das Jodmethylat mit dem Chlorsilber in absolutem Alkohol zur Umsetzung gebracht, so erhält man aus der nach beendigter Umsetzung vom Halogensilber abfiltrirten alkoholischen Lösung beim Auskrystallisiren, resp. bei der Ausscheidung durch übergeschichteten Aether farblose, prismatische Kryställchen, die bei 133° schmelzen. Nimmt man die Umsetzung des Jodmethylates mit Chlorsilber in Wasser vor, so erhält man aus der wässrigen Reactionslösung nicht solche Krystalle, sondern, in Folge der grossen Löslichkeit des Chlormethylates in Wasser, erst beim vollständigen Eindampfen der Lösung einen festen Rückstand in Form einer undeutlichen, mehr krustenartigen Krystallmasse. — Etwas anders schien sich das Chlormethylat, das man durch Neutralisation der aus den Alkylaten durch Kali oder Silberoxyd abgeschiedenen Basen mittelst Salzsäure erhält, zu verhalten. Lässt sich aus diesen wässrigen Lösungen in der That, wie es scheint, das Chlormethylat direct in deutlicheren Krystallen erhalten, so liegt das aber, wie leicht zu zeigen ist, doch wohl wesentlich nur an dem Vorhandensein freier Salzsäure in diesen Lösungen. Wenigstens konnten wir auch aus den vorher nicht in gleicher Weise krystallisirenden wässrigen Lösungen gleichfalls deut-

lichere Krystallabscheidungen erhalten, wenn sie nach Zugabe einer gewissen Menge freier Salzsäure zur Krystallisation gebracht wurden. — Im Uebrigen muss, wie aus dem weiter unten Ausgeführten zur Genüge hervorgeht, die Reaction von Silberoxyd auf die Alkylate des α-Naphtochinolins als so wenig einfacher und glatter Art erscheinen, und ebenso dürften auch die durch Alkali ausgeschiedenen Alkylidenbasen des α-Naphtochinolins so wenig beständiger Natur sein, dass wohl von vornherein in aus beiden Umsetzungen wieder gewonnenen Chlormethylaten in der Regel kaum reine Präparate zu erwarten sind. Jedenfalls aber ist demgegenüber hier zu constatiren, dass ebenso zweifellos aus beiden Präparaten die reinen, bei 133° schmelzenden Nädelchen des Chlormethylates erhalten werden, wenn man die zur Trockne eingedampften salzsauren Salze mit absolutem Alkohol aufnimmt und diese alkoholischen Lösungen durch Ueberschichten mit absolutem Aether zur Krystallisation bringt. — Bei der Analyse wurde erhalten:

	Berechnet für $C_{13}H_9N.CH_3Cl$:	Gefunden:
Cl	15,42	15,33 %.

α-Naphtochinolin-Bichromatmethylat:

$$\left(C_{13}H_9N\langle^{CH_3}\right)_2 . Cr_2O_7,$$

fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung des Jodmethylates mit Kaliumbichromatlösung als gelboranger Niederschlag, der, in kochendem Wasser löslich, aus solcher Lösung in orangerothen, glasglänzenden Nadeln krystallisirt, die beim Erhitzen in der Capillare sich bei 190° zersetzen, ohne zu schmelzen.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2.Cr_2O_7$:	Gefunden:
Cr	17,21	17,54 %.

α-Naphtochinolin-sulfatmethylat:

$$\left(C_{13}H_9N\langle^{CH_3}\right)_2 . SO_4 + xH_2O\,(?).$$

Wird zur Darstellung dieses Präparates die Umsetzung des Jodmethylates mit Silbersulfat in wässriger Lösung zur Ausführung gebracht, so gelingt es nicht, aus einer solchen wässrigen Lösung das Umsetzungsprodukt beim Eindampfen

krystallisirt zu erhalten. Lässt man sich dagegen die doppelte Umsetzung der beiden Salze derart vollziehen, dass man dieselben mit absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen zusammenreibt, und überschichtet man die nach beendigter Umsetzung abfiltrirte alkoholische Lösung mit absolutem Aether, so scheidet sich beim Stehen das Sulfatmethylat in Form kleiner, weisser Nädelchen ab, die bei 162° schmelzen, an feuchter Luft natürlich sich sehr hygroskopisch zeigen und leicht zerfliessen.

Was das Verhalten der Methylate des α-Naphtochinolins bei der Zersetzung durch die verschiedenen Verseifungsmittel anbetrifft, so sind zunächst die Vorgänge bei der Einwirkung der wässrigen Alkalien durchaus die normalen, wie sie für die Alkylate dieser Klasse von Chinolinbasen allgemein festgestellt sind. Es wird quantitativ die in Aether lösliche Methylenammoniumbase abgeschieden, so dass man bei der sofortigen Behandlung der unmittelbar hergestellten Aetherausschüttlung mit der wässrigen Lösung einer Säure in nahezu quantitativer Ausbeute das α-Naphtochinolinmethylat dieser Säure gewinnen kann. — Lässt man die ätherische Lösung des Methylen-α-Naphtochinoliniums für sich eindunsten, so hinterbleibt die Base als gelbe, weiche Masse von butterartiger Consistenz, die unter diesen Umständen keine auffallend grosse Oxydationstendenz entwickelt und z. B., wenn sie, auf diese Weise erhalten, nach kurzer Zeit in Salzsäure aufgenommen wird, noch eine ansehnliche Menge Chlormethylat wieder zu gewinnen gestattet. Stimmen demnach in dieser Reaction ihrer Alkylate gegen wässrige Alkalien auch die beiden Naphtochinoline mit einander durchaus überein, so trifft für die Reaction mit Silberoxyd dagegen dasselbe in der gleichen Weise nicht zu. — Rührt man nämlich nach der oft beschriebenen Methode α-Naphtochinolinjodmethylat mit Silberoxyd und etwas Wasser unter Aether zusammen, so werden, auch wenn man weniger als die berechnete Menge Silberoxyd in Reaction bringt, vom Aether bemerkenswerthe Mengen von Umsetzungsprodukten aufgenommen und bei Anwendung der berechneten Menge oder gar eines Ueberschusses von Silberoxyd werden diese Mengen entsprechend grösser. Dabei aber spielt jedenfalls auch die

Art der Ausführung und die Dauer der ganzen Operation eine wichtige Rolle, insofern bei längerem und intensiverem Durcharbeiten von Luft durch die Reactionsmasse offenbar die Bildung dieser in Aether löslichen Nebenprodukte nicht unwesentlich begünstigt erscheint.

Ist dem gegenüber allerdings immer die quaternäre Methylhydroxydbase das Hauptprodukt, welches bei normal verlaufender, d. h. nicht übertriebener Reaction aus der Umsetzung auch des α-Naphtochinolinmethylates mit Silberoxyd hervorgeht und sich naturgemäss in der wässrigen Lösung vorfindet, — so repräsentirt doch andererseits das regelmässige, so zu sagen unvermeidliche Auftreten dieser in Aether löslichen Produkte im Vergleich mit dem direct gegensätzlichen Verhalten des isomeren β-Naphtochinolinmethylates, welches unter den gleichen Umständen solche Produkte nicht entstehen lässt, immerhin ein so augenfälliges, bedeutsames Charakteristicum, dass es sich rechtfertigt, darin wohl mehr als einen nur äusserlichen Unterschied zu erblicken und vielmehr einen Unterschied zu constatiren, der aus einer inneren Bindungsverschiedenheit der beiden isomeren Naphtochinoline auch abgesehen von der verschiedenen Stellung der Stickstoffatome in ihnen herzuleiten ist.

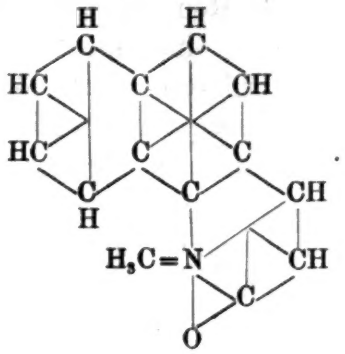
Freilich als so ganz einfacher und durchsichtiger Art dürfte diese wichtige Nebenreaction bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die α-Naphtochinolinmethylate nicht anzusprechen sein. Wenigstens um die einfache Wasserabspaltung aus dem primären Methylammoniumhydroxyd unter Bildung der in Aether löslichen Methylenbase — wie man das vielleicht von vornherein hätte erwarten können — handelt es sich der Hauptsache nach sicher nicht, und wenn auch vielleicht zuzugeben ist, dass zum Theil diese einfache Reaction mit der Entstehung der in Aether gelösten Produkte in einem gewissen Zusammenhang stehen mag, so stellen die letzteren thatsächlich nur zum sehr geringen Theil die Methylenbase dar, aus der durch Auflösen in Salzsäure das Chlormethylat erhalten wird. Denn wenn man die ätherische Lösung eindampft, so hinterlässt sie einen übrigens auch schon äusserlich ganz anders, wie die oben beschriebene Methylenbase, aussehenden Rückstand, der beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure zum

grössten Theil ungelöst bleibt und nun beim Stehenbleiben an der Luft in einen braunrothen Farbstoff übergeht. Kurz der ganze Vorgang erscheint recht complicirter Natur zu sein, und das oben Gesagte geht am deutlichsten direct daraus hervor, dass, wenn man die nach beendigter Umsetzung von den Silberverbindungen möglichst bald abfiltrirte, stark alkalische, wässrige Lösung, welche die Methylhydroxydbase enthält, mit Alkali versetzt und nun mit Aether ausschüttelt, man jetzt eine ätherische Lösung erhält, die fast ausschliesslich die Methylenbase enthält und daher ganz glatt beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure das Chlormethylat gewinnen lässt.

Andererseits ist übrigens, soweit die bis jetzt ausgeführten Versuche zu urtheilen gestatten, das bei der Silberoxydreaction wohl unzweifelhaft unter Oxydation entstehende, in die Aetherlösung gehende Nebenprodukt der Hauptsache nach jedenfalls auch nicht das unten kurz beschriebene Methylchinolon des α-Naphtochinolins, und es wird daher, um in diese, wie man sieht, ziemlich schwierigen Verhältnisse einigermassen Klarheit zu bringen, schon nöthig sein, mit grösseren Mengen Material, als uns bisher zu Gebote gestanden hat, diese Untersuchungen von Neuem wieder aufzunehmen. Zugleich sollen dann, sowie das erforderliche Material beschafft ist, auch die Umsetzungen des Bichromat- und des Sulfat-Methylates mit Aetzbaryt und mit Bleihydroxyd, sowie alle diese Verseifungsreactionen in alkoholischer Lösung einem eingehenden Studium unterzogen werden. Erst dann, wenn in allen diesen Vorgängen für das gleiche, resp. für das verschiedene Verhalten der entsprechenden Derivate des α- und des β-Naphtochinolins volle Klarheit erreicht ist, wird man in der Lage sein, für die Frage nach den genaueren Structurverhältnissen dieser beiden Isomeren aus den Resultaten dieser Untersuchungen wirklich zuverlässige Schlussfolgerungen zu ziehen.

Vor der Hand sei nur noch kurz die Umsetzung des Jodmethylates mit Quecksilberoxyd und das dabei entstehende Chinolon erwähnt.

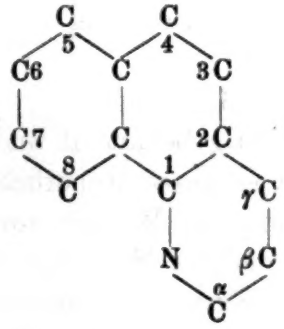
Methyl-α-Chinolon des (1)-Naphtochinolins:[1])

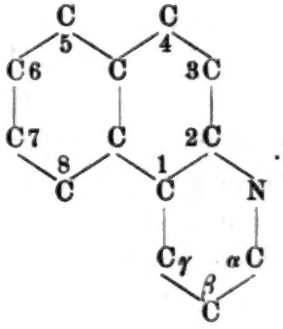


Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht nach der gewöhnlichen Methode durch Oxydation des Jodmethylats mit der berechneten Menge Ferridcyankalium in alkalischer Lösung. Man erhält es roh in Gestalt bräunlich-grüner Blättchen und

---

[1]) Da man in dem stickstoffhaltigen Ring der Naphtochinoline die 3 Kohlenstoffatome, analog ihrer Bezeichnung im Pyridin, als α, β und γ zu bezeichnen hat, so würde bei gleichzeitiger Beibehaltung der Namen „α- und β-Naphtochinolin" die Anwendung der griechischen Buchstaben in doppeltem Sinn für diese Verbindungen stattfinden. Um den dadurch leicht hervorgerufenen Verwechslungen und Unklarheiten ein für allemal vorzubeugen, schlage ich vor, neben der bisher üblichen Nomenclatur „α- und β-Naphtochinolin" auch die Namen „(1)- und (2)-Naphtochinolin" einzuführen. Wenn man, wie in den beiden untenstehenden Schematen ausgeführt ist, die Nummerirung der Kohlenstoffatome, so wie sie für das Naphtalin üblich ist, übrigens auf die entsprechenden 8 Kohlenstoffatome in die Naphtochinoline überträgt, dann ergiebt sich diese Bezeichnung ganz natürlich und von selbst, insofern der Stickstoff in der einen (α)-Verbindung an dem mit „1" bezeichneten, in der andern (β)-Verbindung an dem mit „2" bezeichneten Kohlenstoffatom angelagert ist.





In betreff der Vertheilung der Centralbindungen in der oben für das Chinolon gegebenen Formel verweise ich auf den folgenden Aufsatz in diesem Journal. Cl.

nach dem Reinigen krystallisirt es aus Alkohol in glänzenden Nadeln, die eine eigenthümliche grüne Färbung zeigen. — In Aether, Chloroform etc. löst sich das Chinolon gleichfalls leicht auf. Die Krystalle schmelzen bei 175°.

Offenbar die nämliche Substanz wird erhalten, wenn man das (1)-Naphtochinolinjodmethylat mit frischgefälltem Quecksilberoxyd behandelt. Einerlei ob man das letztere in die wässrige Lösung des ersteren einträgt, oder ob man die beiden Substanzen mit wenig Wasser zusammenreibt, nach einiger Zeit ist die gelbe Farbe des pulvrigen Quecksilberoxyds verschwunden und hat einer mehr grünen Farbe des zugleich blättrig krystallinisch gewordenen Niederschlages Platz gemacht. — Wird dann der auf einem Filter gesammelte, gut ausgewaschene Niederschlag mit Alkohol ausgezogen, so erhält man aus dieser Lösung grüne Nadeln, die sich durch ihren Schmelzp. 174°—175° sowohl, wie in ihren sonstigen Eigenschaften als mit dem beschriebenen Chinolon identisch erweisen. — Ob sich auch mit anderen Alkylatderivaten, als mit den Jodverbindungen diese zugleich oxydirende Umsetzung in gleicher Weise durch Quecksilber vollzieht, ist eine Frage, deren Entscheidung noch aussteht.

Bei der Stickstoffbestimmung erhielt Dr. Imhoff folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO$:	Gefunden:
N	6,69	7,05 %.

In verdünnter Salzsäure löst sich das Chinolon nicht, auch nicht beim Erwärmen auf. — Von conc. Salzsäure im Ueberschuss dagegen wird es gelöst und aus dieser Lösung erhält man auf Zusatz von conc. Platinchloridlösung

das Platindoppelsalz des Chinolons:

$$(C_{14}H_{11}NO \,.\, HCl)_2 \,.\, PtCl_4,$$

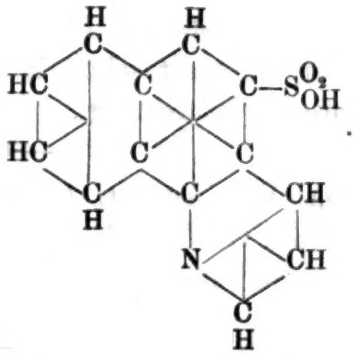
als gelblichen Niederschlag, der vorsichtig behandelt und mit Salzsäure gewaschen werden muss, da er ausserordentlich unbeständig ist und nicht nur in Berührung mit Wasser, sondern auch beim Zusammenkommen mit verdünnter Salzsäure leicht dissociirt. Das über Kalkstücken im Exsiccator getrocknete Präparat fängt beim Erhitzen in der Capillare gegen 220° an sich dunkler zu färben, bei 262° aufzuschäumen und ist bei 265° unter Zersetzung geschmolzen. — Eine von Dr. Imhoff

ausgeführte Platinbestimmung stimmt auf die oben angegebene Zusammensetzung.

	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_2.PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	23,4	23,01 %.

---

(1)-Naphtochinolin-(3)-sulfonsäure:



Die Sulfonirung des α-Naphtochinolins verläuft einfach und glatt, wenn man die fein zerriebene Base oder besser ihr Sulfat in mit Eis gekühlte, rauchende Schwefelsäure von etwa 10% Anhydrid unter gutem Umrühren in kleinen Portionen derart einträgt, dass die Zugabe einer neuen Portion immer erst nach dem völligen Zergehen der vorhergehenden erfolgt. Trägt man nach beendigter Reaction die Masse in Eiswasser, wobei immerhin, um Verharzung zu vermeiden, Vorsicht zu empfehlen ist, so scheidet sich die entstandene Sulfonsäure als schöner weisser, krystallinischer Niederschlag quantitativ aus. Die Säure ist in Wasser so gut wie unlöslich und kann nur durch Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure in deutlichen Nadeln erhalten werden; doch scheint bei der letzteren Operation leicht etwas Zersetzung unter Abscheidung von Naphtochinolin einzutreten. — Beim Erhitzen in der Capillare ist weder für die Säure selbst, noch für ihre Salze unterhalb 300° Schmelzen zu beobachten.

Die Analyse der Sulfonsäure ergab das folgende Resultat:

	Berechnet für $C_{13}H_9NSO_3$:	Gefunden:
C	60,46	60,35 %
H	3,47	3,53 „ .

Von den Salzen, deren genauere analytische Bestimmung zum Theil noch aussteht, mögen doch die folgenden zunächst hier kurz angeführt werden, da ihre Beschreibung auch so

vollkommen genügt, um auf das bestimmteste festzustellen, dass unsere, in der beschriebenen Weise durch Sulfonirung des α-Naphtochinolins erhaltene Säure sicher verschieden ist von der (1)-Naphtochinolin-(4)-sulfonsäure, welche, durch Synthese aus der Naphtionsäure dargestellt, jüngst in meinem Laboratorium von Dr. Flebbe eingehender untersucht worden ist, und die sonst schon in mancher Hinsicht Aehnlichkeiten mit unserer Säure zeigt.

Das Kaliumsalz krystallisirt aus der wässrigen Lösung in festen Platten, die sich schuppenartig zu derben, harten Aggregaten zusammenschieben und sich ganz wesentlich von den glasglänzenden, glatten Nadeln des Kaliumsalzes der (4)-Sulfonsäure unterscheiden.

Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt nur in ganz kleinen, farblosen Nädelchen, die nach dem Trocknen ein unscheinbares Pulver bilden, das mit den schönen glasglänzenden, grossen Nadeln des isomeren (4)-sulfonsauren Natriumsalzes nicht die geringste Aehnlichkeit zeigt.

Das Baryumsalz ist in Wasser fast unlöslich und wird als farbloses, feinkörniges Pulver erhalten, während das Baryumsalz der isomeren (4)-Sulfonsäure in prachtvollen, breiten, perlmutterglänzenden Krystallnadeln aus der wässrigen Lösung anschiesst.

Das Silbersalz scheidet sich beim Vermischen der heissen, wässrigen Lösungen des Natriumsalzes einerseits und von salpetersaurem Silberoxyd andererseits nach einiger Zeit vollkommen in Form mikroskopisch kleiner, farbloser Nädelchen aus, die in kochendem Wasser löslich, ohne sich erwähnenswerth zu färben, umkrystallisirt werden können. — Das Salz enthält kein Krystallwasser und ergab bei der Analyse den folgenden Silbergehalt:

	Berechnet für $C_{13}H_8NSO_3Ag$:	Gefunden:
Ag	29,50	29,22 %.

---

(1)-Naphtochinolin-(3)-sulfonsäure-Methylester: $C_{13}H_8N.SO_3.CH_3$.

Dieser Ester entsteht leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur durch doppelte Umsetzung aus dem Silbersalz, wenn man dieses mit einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl stehen lässt. Nach etwa 12 Stunden zeigt sich alles Silbersalz in Jodsilber übergeführt und somit ist die Reaction beendigt. Schneller vollzieht sich die Umsetzung, wenn man die Ingredientien im Rohr auf Wasserbadtemperatur erhitzt. — Der Ester hinterbleibt beim Eindunsten des aus der Reactionsmasse erhaltenen Aetherauszugs in Form kleiner, farbloser Nädelchen, die auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol nicht anders erhalten werden. Sie schmelzen bei 127° und erleiden erst beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Zersetzung. — Bei der Elementaranalyse erhielt Dr. Imhoff folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NSO_3$:	Gefunden:
C	61,53	61,71 %
H	4,02	4,16 „.

(1)-Naphtochinolin-(3)-sulfonchlorid: $C_{13}H_8N.SO_2Cl$.

Wird ein gut zusammengeriebenes Gemenge des trocknen Natriumsalzes mit überschüssigem Phosphorpentachlorid (2 Gewichtsth. des ersteren mit 3 Gewichtsth. des letzteren) auf etwa 130°—140° erhitzt, so ist die ruhig unter Abdestilliren von Oxychlorid verlaufende Reaction nach ungefähr einer Stunde beendet und das Reactionsprodukt erscheint als hellgelbe, pulvrige Masse. Wird dieselbe unter gleichzeitiger Zugabe von Chloroform vorsichtig in Eiswasser eingetragen, so enthält nach tüchtigem Durchschütteln die Chloroformlösung das gebildete Sulfonchlorid ausschliesslich und vollständig, und beim Eindampfen der mit Chlorcalcium entwässerten Lösung hinterbleibt dasselbe rein in Gestalt einer gelben, krystallinischen Masse. — Es schmilzt gegen 116° und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Rückbildung der Sulfonsäure und Bildung von Salzsäure.

	Berechnet für $C_{13}H_8NSO_2Cl$:	Gefunden:
Cl	12,75	12,89 %.

Mit diesem Sulfonchlorid, dessen Untersuchung noch in mancherlei Richtung fortgesetzt wird, haben wir zunächst nur

zur weiteren Charakterisirung der Sulfonsäure die Umsetzung zum

(1)-Naphtochinolin-(3)-sulfonamid: $C_{13}H_8N.SO_2NH_2$, ausgeführt. Es gelingt dieses glatt nach der normalen Reaction, wenn man durch die Chloroformlösung des Sulfonchlorids einen Strom trocknen Ammoniakgases hindurchleitet. Während sich das entstehende Chlorammonium vollständig als weisses Krystallpulver ausscheidet, bleibt das gebildete Sulfonamid im Chloroform gelöst, und aus dieser Lösung erhält man es bei deren Eindampfen in gedrungenen Krystallen, die nach dem Reinigen und Umkrystallisiren kleine, glänzende, farblose Prismen liefern, welche gegen 225° schmelzen. — Auch die nähere Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht beendigt.

---

(3)-Oxy-(1)-naphtochinolin: $\overset{3.}{HO}.C_{13}H_8N$.

Auch die Verschmelzung der (3)-Sulfonsäure mit Alkali vollzieht sich mit guter Ausbeute in der erwarteten Weise, wenn man die für die Verschmelzung der Chinolinsulfonsäuren allgemein gemachten praktischen Erfahrungen in passender Art ausnützt. Dazu wird in das bei 220° schmelzende Gemisch gleicher Theile Aetznatron und Aetzkali unter gutem Umrühren das fein gepulverte, scharf getrocknete Natriumsalz in kleinen Portionen eingetragen und während dessen die Temperatur möglichst ununterbrochen auf dem gleichen Grad erhalten. Nach vollständigem Eintragen des Sulfonsäuresalzes ist die Schmelze dunkelgelb gefärbt und zunächst zähflüssig. Nun wird die Temperatur gesteigert, bis sie 270° erreicht und die Masse dünnflüssig geworden ist. Ist die ganze Operation so geleitet, dass sie im Ganzen höchstens 20 Minuten lang gedauert hat, dann ist nicht zu befürchten, dass in fühlbarer Weise Nebenprodukte durch Oxydation gebildet wären, und man erhält beim Neutralisiren der nach dem Erkalten in Wasser gelösten Schmelze mit Essigsäure eine befriedigende Ausbeute an rohem (3)-Oxy-(1)-naphtochinolin in Gestalt eines graubraunen Niederschlages. Nach dem Reinigen, das am besten und sichersten über das schwer lösliche salzsaure Salz vorgenommen wird, krystallisirt die Verbindung aus Alkohol in glasglänzenden, durchsichtigen Nadeln, die immer einen eignen grauen Farben-

reflex zeigen, im Uebrigen einen scharfen Schmelzpunkt nicht besitzen, sondern beim Erhitzen in der Capillare gegen 240° anfangen sich zu schwärzen und gegen 270° unter Zersetzung schmelzen. — Durch die Verbrennung constatirte Dr. Imhoff die folgende Zusammensetzung:

	Berechnet für $C_{13}H_9NO$:	Gefunden:
C	80,00	79,85 %
H	4,61	4,80 „.

Das salzsaure Salz des (3)-Oxy-(1)-naphtochinolins:

$$\overset{3.}{HO}.C_{13}H_8N\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix},$$

ist in Salzsäure mittlerer Concentration in der Kälte nur wenig, in der Hitze leicht löslich und fällt beim Erkalten der heissen Lösung in glänzenden Krystallnädelchen von intensiv orangegelber Färbung aus. — Bei der Chlorbestimmung dieser Krystalle ergab sich:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}NOCl$:	Gefunden:
Cl	15,33	15,37 %.

Nitrirung des (1)-Naphtochinolins.

Bei den verschiedenen, übrigens noch nicht abgeschlossenen Versuchen, Nitroderivate aus dem α-Naphtochinolin darzustellen, hat sich ergeben, dass die Reaction verhältnissmässig am günstigsten verläuft und von dem relativ bestem Resultat begleitet ist, wenn man die Lösung des α-Naphtochinolins in dem etwa $2^1/_2$fachen Gewicht Schwefelsäurehydrat mit einem geringen Ueberschuss über die äquivalente Menge rauchender Salpetersäure, nachdem die letztere ebenfalls mit ca. ihrem 3fachen Gewicht Schwefelsäurehydrat gemischt ist, derart behandelt, dass das letztere Nitrirungsgemisch, unter guter Abkühlung von aussen (−10°), in kleinen Dosen und unter fortwährendem Umrühren in die erstere Lösung eingetragen wird. Nach beendigter Reaction wird die Masse vorsichtig in so viel Eiswasser eingetragen, dass eine etwa entstehende Ausscheidung wieder verschwindet, und diese Lösung sodann in verdünntes Ammoniak unter Abkühlen einfliessen gelassen. — Der bei gut verlaufener Operation rein weisse Niederschlag ist kein einheitlicher Körper, sondern zeigt beim Erhitzen in der Capillare zwei unterscheidbare Schmelzpunkte bei etwa

135° und bei 148°. — Durch vielfach wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gelingt es, zwei isomere Mononitroprodukte zu trennen, von denen das schwerer lösliche, also zuerst auskrystallisirende

Nitro-(1)-naphtochinolin den Schmelzp. 151° besitzt und in weit überwiegender Menge als Hauptprodukt entsteht. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, die in Aether, Benzol und Eisessig leicht, in kaltem Alkohol weniger löslich und in Wasser unlöslich sind. — Bei der Analyse erhielt Dr. Imhoff folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2$:	Gefunden:
N	12,5	12,44 %.

Von diesem Nitroprodukt krystallisirt das recht beständige, durch Wasser nicht dissociirende und ziemlich schwer lösliche salpetersaure Salz in farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 178° schmelzen.

Ein zweites Nitro-(1)-naphtochinolin erhält man aus den verschiedenen alkoholischen Mutterlaugen, aus denen das erste Nitroderivat auskrystallisirt ist, als das leichter lösliche Isomere. Dieses krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln, die bei 138° schmelzen.

	Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2$:	Gefunden:
N	12,50	12,3 %.

Das salpetersaure Salz dieses Isomeren ist schwach gelb gefärbt und zeigt den Schmelzp. 173°. Im übrigen aber stimmt es mit dem salpetersauren Salz des zuerst angeführten Isomeren fast vollständig überein, namentlich ist es auch schwer löslich und erleidet durch Wasser nicht Dissociation, sodass es verständlich ist, warum man über dieses Salz die Trennung der beiden Isomeren nicht wie in so manchen anderen Fällen hat erreichen können.

Nach diesen Eigenschaften der beiden Nitroprodukte möchte ich vermuthen, dass das eine von ihnen das (3)-Nitro-, das andere das (4)-Nitro-Derivat des α-Naphtochinolins sein wird. Es bietet ein gewisses Interesse, zu erfahren, ob die weiter geführten Untersuchungen in der That diese Vermuthung als richtig erweisen werden.

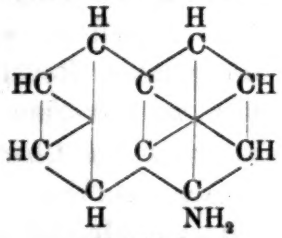
Freiburg i. B., Mitte Januar 1898.

CLXXXVIII. Ueber die Structurbeziehungen der beiden Naphtochinoline;

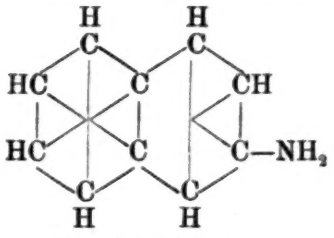
von

Ad. Claus.

Wenn man von der, heute wohl kaum mehr zu vermeidenden Annahme ausgeht, dass die Verschiedenheit der beiden isomeren Amidonaphtaline sich nicht nur auf die verschiedenen Stellungen zurückführt, welche die Amidogruppen in ihnen am Naphtalinkern einnehmen, sondern dass in ihnen auch die Vertheilung der centralen Bindungen eine unterschiedliche ist derart[1]), dass im α-Naphtylamin der die Amidogruppe führende Ring zugleich die volle centrale Bindung enthält, während im β-Naphtylamin die Amidogruppe an den Ring mit nur partieller Centralbindung gebunden ist, wie es die folgenden Schemata ausdrücken:



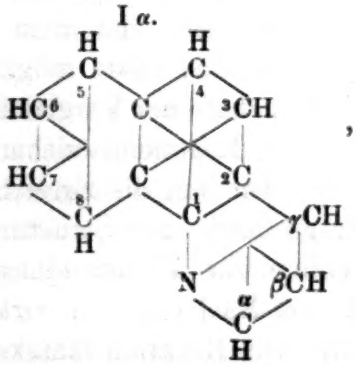
α-Naphtylamin



β-Naphtylamin

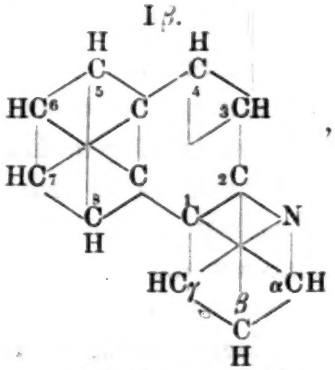
dann folgert sich auch für die beiden isomeren Naphtochinoline eine Verschiedenheit der Bindung der centralen Valenzen bezüglich ihrer Vertheilung auf die einzelnen Ringe, wie es in den beiden folgenden Structurformeln zum Ausdruck gebracht wird:

I α.



α-Naphtochinolin

I β.



β-Naphtochinolin

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **42**, 36 ff.

das heisst: während sich nach dem Kekulé'schen Benzolschema für die Constitution der beiden Naphtochinoline nur der eine Unterschied ergiebt, dass der Pyridinring, welcher in beiden Isomeren mit dem Naphtalinkern jedesmal die Kohlenstoffatome „1" und „2" gemeinschaftlich hat, sein Stickstoffatom in dem einen, nämlich in dem α-Naphtochinolin an das Kohlenstoffatom „1", in dem anderen, nämlich in dem β-Naphtochinolin an das Kohlenstoffatom „2" gebunden enthält, ist nach meiner Centralformel des Benzols noch eine zweite, und zwar wesentlich bedeutungsvollere Verschiedenheit im Bau der beiden Isomeren zu constatiren, die darauf beruht, dass in Folge der verschiedenen Vertheilung der centralen Bindungen die ganze Bindungsart, der ganze Bindungscharakter der einzelnen, im übrigen sich entsprechenden Ringsysteme für die erste Isomere eine durchaus andere, als wie in der zweiten geworden ist. Dass gegenüber einem solchen weitgehenden Unterschied in der Constitution der zwei Verbindungen aber auch im ganzen Verhalten derselben, wie in ihrem speciellen Wirkungswerth bei bestimmten Reactionen prägnante, bedeutsame Verschiedenheiten zu erwarten sind, Verschiedenheiten, schon ihrem Wesen und ihrem Charakter nach zu eigenartig, um sich auf die einfache Differenz, dass in den beiden, sonst ganz gleich constituirten Molekülen der Stickstoff in dem einen Fall an das Kohlenstoffatom „1", in dem anderen an das Kohlenstoffatom „2" des Naphtalinkernes gebunden ist, allein zurückführen zu lassen, wird zunächst einer besonderen Auseinandersetzung nicht bedürfen. Und man wird auch ohne das verstehen, ein wie grosses Interesse es nach diesen Erwägungen versprechen musste, sich dem eingehenden Studium der beiden Naphtochinoline, sowie möglichst vieler und verschiedener ihrer Derivate behufs der Vergleichung ihrer beiderseitigen Eigenschaften und Reactionsbeziehungen zuzuwenden, da es sich hierbei nicht allein um die Erreichung des nächstliegenden Zieles, die Frage nach den Structurverhältnissen der beiden Naphtochinoline zur Entscheidung zu bringen, handelte, sondern da mit dem Nachweis von wirklich ausschlaggebenden Unterschieden in den Reactionsfähigkeiten beider in dem oben angedeuteten Sinne zugleich zur Stütze der so vielfach umstrittenen Centralformel des Benzols ein

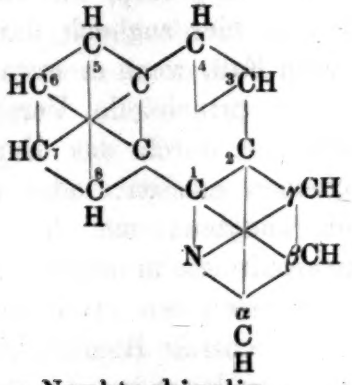
neues werthvolles, experimentelles Material zu gewinnen war, wie uns bisher von gleicher directer Beweiskraft noch keines zu Gebote stand.

Andererseits darf es jedoch, wie mir scheint, nicht unterlassen werden, gerade hier zugleich darauf hinzuweisen, dass im entgegengesetzten Fall, wenn es etwa nicht gelingen sollte, so schwer wiegende principielle Verschiedenheiten für die beiden Naphtochinoline durch das Experiment festzustellen, wie nöthig erscheinen müssen, oder event. dem Einzelnen nöthig erscheinen könnten, um die Verschiedenheit ihrer inneren Bindungsverhältnisse in objectiver Weise zu begründen, damit nicht im entferntesten etwa auch nur das geringste Argument gegen die centrale Bindung im Benzolkern gegeben wäre oder daraus hergeleitet werden könnte. — Denn auch bei Zugrundelegung meiner Benzolformel ist es a priori durchaus nicht per se ausgeschlossen oder unmöglich, dass die inneren Bindungsverhältnisse in den beiden Naphtochinolinen doch die gleichen, nämlich die der oben für das β-Naphtochinolin gegebenen Formel sind. Ob vielmehr in der, dem oben als Iα für das α-Naphtochinolin direct abgeleiteten Structurschema entsprechenden, Verbindung die zur Existenz nöthige Stabilität, was die Vertheilung der centralen Bindungen betrifft, vorhanden ist, das ist eine bisher noch kaum erörtete[1]), jedenfalls noch nicht beantwortete Frage, eine Frage, zu deren Lösung auf experimentellem Wege gerade auch diese vergleichenden Untersuchungen über die Eigenschaften der Naphtochinoline ein geeignetes Material liefern dürften. Sollte es sich nämlich herausstellen, dass thatsächlich in den Reactionen dieser beiden isomeren Verbindungen und ihrer Derivate nicht so bedeutende und markante Verschiedenheiten nachzuweisen sind, wie sie zur Begründung der inneren Structurverschiedenheit erfordert werden, dann würde daraus eben zu entnehmen sein, dass in der Weise, so wie es die Fig. Iα (S. 85) veranschaulicht, zwei Ringe mit partieller Centralbindung an demselben Benzolring mit voller Centralbindung nicht bestehen bleiben, sondern dass unter diesen Umständen eine Aenderung in der gegenseitigen Bindung der inneren

[1]) Vergl. Claus, dies. Journ. [2] 42, 48 u. 467.

Valenzen stattfindet in der Art, dass zwei Benzolringe mit voller Centralbindung entstehen, so wie es das folgende Formelschema darstellt:

II α.



α-Naphtochinolin.

Und mit der Annahme dieser Bindungsumlagerung würden sich dann auch bei Zugrundelegung der centralen Benzolformel für beide Naphtochinoline durchaus die gleichen inneren Bindungsbeziehungen ergeben, und für ihre Verschiedenheit würde auch nur der Unterschied in der „1"-, resp. „2"-Ständigkeit des Stickstoffs übrigbleiben.

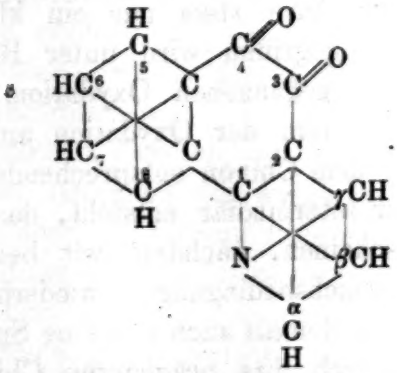
Ich muss gestehen, dass ich von vornherein zu der zuletzt entwickelten Anschauung als der wahrscheinlicheren hinneigte, und erst verschiedene im Verlauf unserer Untersuchungen gemachte Beobachtungen und Erfahrungen haben mich wieder mehr als zweifelhaft gemacht, so dass ich heute meine persönliche Ueberzeugung zu Gunsten der zuerst entwickelten Anschauung von den verschiedenen Beziehungen der inneren Bindungen in den beiden Naphtochinolinen auszusprechen kein Bedenken trage, wenn ich auch die Frage als definitiv entschieden zu erklären, die Zeit noch nicht für gekommen erachte. — Immerhin wird es auch so nicht des Interesses entbehren, die Sachlage schon jetzt kurz zur Sprache zu bringen, selbst wenn auch nur, um die leitenden Gesichtspunkte darzulegen, von denen aus, wie die beschriebenen, so auch eine weitere Reihe der verschiedensten Untersuchungen unternommen wurden, über deren Resultate ich bald Näheres berichten zu können hoffen darf.

Von bedeutungsvollen Unterschieden, welche sich bei bestimmten Vorgängen in der Reactionsfähigkeit der beiden Naphtochinoline direct feststellen lassen, ist einer schon lange, überhaupt von den ersten Untersuchungen dieser Basen her bekannt, und auf ihn hat bereits ihr Entdecker, Skraup, als auf einen auffallenden besonders aufmerksam gemacht. Während nämlich das α-Naphtochinolin durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung leicht und in glattem Verlauf nahezu quantitativ in das (3—4)-Chinon übergeführt wird, gelingt es unter keinen Umständen, den gleichen Oxydationsvorgang mit dem β-Naphtochinolin zur Ausführung zu bringen. Nicht als ob das letztere der oxydirenden Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung — wenn auch entschieden schwieriger und langsamer wie die α-Verbindung — nicht auch anheimfiele, aber die Oxydation nimmt einen durchaus anderen Verlauf, wie im ersteren Fall, insofern durch die zur Chinonbildung sich als nöthig berechnende Menge Chromsäure stets nur ein kleiner Theil des β-Naphtochinolins angegriffen wird unter Bildung von Produkten einer weiter gegangenen Oxydation. Und dass bei dieser Reaction aus dem der Oxydation anheimfallenden β-Naphtochinolin die dem Chinon entsprechende Oxydationsstufe als solche auch nur intermediär entsteht, das muss uns mehr als zweifelhaft erscheinen, nachdem wir bei den unter den mannigfachsten Versuchsbedingungen wiederholt ausgeführten Oxydationsreactionen niemals auch nur eine Spur einer solchen Substanz, die ja durch ihre prägnanten Chinoneigenschaften auch in den minutiösesten Mengen hätte auffallen müssen, haben bestätigen können.

Wie man sieht, bieten die auf S. 85 als I α und I β gegebenen Constitutionsformeln für diesen charakteristischen Unterschied in dem Verhalten der beiden Naphtochinoline bei der Oxydation eine in jeder Hinsicht ausreichende und plausibele Erklärung, und die Thatsache, dass nachher bei der Weiteroxydation des α-Naphtochinolinchinons mit Permanganat etc. unter Umständen aus diesem die analogen Produkte als Derivate des Phenyl-α-pyridyles erhalten werden, wie aus

[1]) Wien. Mon. 4, 442.

der Oxydation des β-Naphtochinolins unter ähnlichen Umständen die entsprechenden Abkömmlinge des Phenyl-β-pyridyls entstehen, das ist ohne Weiteres verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass mit der Chinonbildung im Molekül des α-Naphtochinolins der mittlere Ring seine volle Centralbindung verliert und dass nun zugleich mit der Lösung dieser, zur Bindung der Chinonsauerstoffatome verwendeten, ersten Centralbindung auch die vier anderen Centralvalenzen dem mittleren Ring von den beiden äusseren Ringen zur Complettirung ihrer Centralbindungen entzogen werden. In dem Chinon des α-Naphtochinolins ist also gar nicht mehr die gleiche Vertheilung der inneren Centralbindungen vorhanden, wie im α-Naphtochinolin selbst, sondern in diesem Chinon haben wir, ganz wie im β-Naphtochinolin, nicht nur den einen und zwar ebenfalls den äusseren Benzolring, sondern auch den Pyridinring jeden mit der vollen Centralbindung, wie im folgenden Schema verdeutlicht.

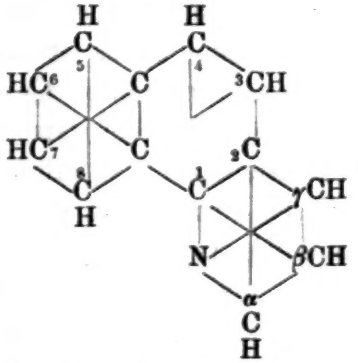


α-Naphtochinolin-Chinon.

Diese Anschauung, nach der im Chinon des α-Naphtochinolins durchaus andere innere Bindungsverhältnisse, als in der Muttersubstanz selbst, zu constatiren sind, trägt zur Erleichterung des Verständnisses mancher Reactionseigenthümlichkeiten ausserordentlich bei: Im Uebrigen wird das Gleiche oder etwas ähnliches sich bei eingehenderem Studium wohl auch noch für manche andere Abkömmlinge des α-Naphtochinolins herausstellen, und das Aufsuchen und Verfolgen derartiger Thatsachen und Erscheinungen bildet gerade eine Hauptaufgabe, welche ich diesen Naphtochinolin-Untersuchungen gesetzt habe.

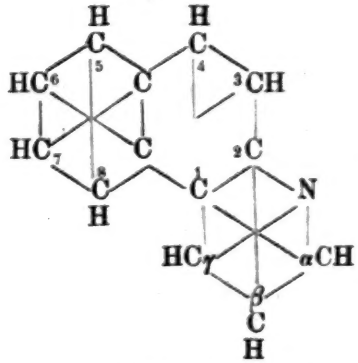
Demgegenüber möchte ich indessen nicht unterlassen haben, darauf aufmerksam zu machen, dass man ja am Ende zur Noth auch mit der Annahme, dass α- und β-Naphtochinolin die gleichen inneren Bindungsbeziehungen für ihre, also in dieser Hinsicht für beide gleichartigen, Ringsysteme hätten, eine Erklärung für ihr verschiedenes Verhalten bei der Oxydation ableiten kann. — Wie sich aus den beiden, diese Beziehungen ausdrückenden Structurformeln, die ich der Uebersichtlichkeit wegen im Folgenden noch einmal zusammenstelle:

IIα.



α-Naphtochinolin

Iβ.



β-Naphtochinolin

ergiebt, repräsentiren die beiden für die Chinonbildung zu oxydirenden Kohlenstoffatome „3" und „4", wenn man sich den dritten Ring mit den Kohlenstoffatomen „5", „6", „7" und „8" fortdenkt und auf das einfache Chinolin zurückgeht, in dem β-Naphtochinolin die Ortho- und die Meta-Stellung, in dem α-Naphtochinolin dagegen die Ana- und die Para-Stellung des einfachen Chinolinkernes. Und man könnte sich nun die Thatsache, dass das erstere ein Chinon nicht erhalten lässt, darin begründet denken, dass die Oxydation des orthoständigen Kohlenstoffatoms, wenn sie einmal eingeleitet ist, gleich weiter geht, so dass das Kohlenstoffatom „3" bei diesen Verhältnissen sogleich auf einmal direct zur Carboxylgruppe oxydirt wird, ohne dass, wie bei den ana- und paraständigen Kohlenstoffatomen „3" und „4" des α-Naphtochinolins, die Chinonsauerstoffbindung zuerst für beide Kohlenstoffatome „3" und „4" sich vollzieht. — Ob diese Art der Erklärung noch als eine einfache und natürliche bezeichnet werden kann, ob sie nicht

vielmehr etwas gesucht und gekünstelt erscheinen muss, mag zunächst dahingestellt bleiben. Jedenfalls sind mir Oxydations- oder ähnliche Vorgänge aus der Chemie der einfachen Chinolinverbindungen, auf welche man mit dieser Interpretation specieller exemplificiren könnte, nicht gegenwärtig.

Um für die hier zur Discussion stehende Frage neues experimentelles Material zu gewinnen, musste sich von vornherein als besonders aussichtsvoll die eingehende Untersuchung des Verhaltens empfehlen, welches die Alkylate der beiden Naphtochinoline bei ihren Umsetzungen mit Alkalien, Silberoxyd etc. zeigen. Denn ist, wie es die Structurformel Iα und Iβ (S. 85) ausdrücken, im α-Naphtochinolin der stickstoffhaltige Ring nur mit einer viervalenzigen, partiellen Centralbindung ausgerüstet, während im β-Naphtochinolin dem stickstoffhaltigen Ring die volle sechsvalenzige Centralbindung zukommt, dann muss sich eben dieser Unterschied gerade in den Reactionen der Halogenalkyladditionsprodukte, sowie der anderen Alkylate zur Geltung bringen und zum Ausdruck gelangen. Und zwar ist zu erwarten, dass die Alkylate des α-Naphtochinolins, dessen Pyridinring die gemeinschaftlichen zwei Kohlenstoffatome, ebenfalls in vollkommenster Analogie mit der Structur des Chinolins, mit einem Benzolring von voller sechsvalenziger Centralbindung theilt, in ihrem Verhalten gegen Alkalien, Silberoxyd etc. auch die vollkommenste Analogie mit dem Verhalten der Chinolinalkylate gegen diese Reagentien dokumentiren werden, dass dagegen die Alkylate des β-Naphtochinolins bei diesen Reactionen in irgend welcher Weise ein davon nicht unwesentlich abweichendes Verhalten zeigen werden, und dass hierbei das β-Naphtochinolin mit dem Isochinolin, mit dem es zwar in der vollen sechsvalenzigen Centralbindung des stickstoffhaltigen Ringes, nicht aber mit den sonstigen Beziehungen des Stickstoffatomes übereinstimmt, eine gewisse Analogie in bestimmtem Sinne, aber auch nur bis zu einem bestimmten Grund erkennen lassen wird.

Ist dagegen die in Fig. IIα (S. 88) ausgedrückte Structurformel dem α-Naphtochinolin zuzuschreiben, dann können die entsprechenden Alkylate der beiden Naphtochinoline zu einander derartige Unterschiede in ihrem Verhalten gegen

Kali, Silberoxyd etc. nicht zeigen, es müssen vielmehr beide Reihen Naphtochinolinalkylate ganz gleichartig reagiren, während sie beide, auch die Alkylate des α-Naphtochinolins von dem Verhalten der entsprechenden Chinolinalkylate in der oben angedeuteten Weise gleichermassen sich unterscheiden müssen.

Wie man aus den beiden vorhergehenden Aufsätzen in diesem Heft (S. 49ff., von mir und Besseler und S. 68ff., von mir und Imhoff) ersieht, entsprechen die experimentellen Ergebnisse, die wir feststellen konnten, durchaus nicht den letzteren Voraussetzungen, weisen vielmehr direct auf die Richtigkeit der ersteren Auffassung und der daran geknüpften Ableitungen hin, insofern bei der Reaction mit Silberoxyd die Methylate des α- und des β-Naphtochinolins in ihrem Verhalten einen Unterschied hervortreten lassen, wie er bei der gleichen Silberoxydreaction auch in dem Verhalten der Chinolin- und Isochinolin-Alkylate allgemein festgestellt ist.

Demgegenüber sind diese Untersuchungen der Alkylatreactionen, wie das ja bereits auch in dem vorhergehenden Aufsatz (in diesem Heft S. 75) speciell hervorgehoben ist, recht subtiler Natur, und abgesehen davon, dass sie für beide Naphtochinoline mit grösseren Mengen wiederholt, für die α-Verbindung auch noch auf Alkylate mit anderem Alkylen ausgedehnt werden müssen, erscheint es bei der Wichtigkeit der Frage nöthig, auch noch einmal die entsprechenden Reactionen für das Chinolin und das Isochinolin und ebenso die Einwirkung von Baryt, Bleioxyd etc. auf die verschiedenen Sulfat- und Bichromat-Alkylate aller vier Basen neben einander wiederholt zu studiren, zumal einige neuerdings gemachte Erfahrungen[1]) bestimmt erkennen lassen, dass der Verlauf der Reaction für die Umsetzung der verschiedenen Alkylate derselben Base unter Umständen sich als ein wesentlich verschiedener ergiebt, je nachdem der Alkylrest Methyl, Aethyl, Propyl oder Benzyl ist, eine Erkenntniss, die natürlich bei den früheren Untersuchungen noch nicht berücksichtigt werden konnte.

[1]) Vergl. Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 56, 444. — Claus u. Kassner, das. 323 u. 328ff.

Auch die Nitroderivate der beiden Naphtochinoline werden unter Umständen zu einer Entscheidung in dieser Constitutionsfrage wesentlich beitragen können. Und wenn es sich z. B. herausstellen sollte, dass die Nitrirung des α-Naphtochinolins am Kohlenstoffatom „3" (wie es für die Sulfonirung stattzuhaben scheint) erfolgt, während in dem β-Naphtochinolin die Nitrirung unter gleichen Versuchsbedingungen an einem Kohlenstoffatom des äusseren Benzolrings stattfindet, — dann würde wohl kaum mehr ein Bedenken gegen die in Fig. Iα und Iβ ausgedrückten Constitutionsformeln geltend gemacht werden können.

Um für die Ortsbestimmung der beiden, bereits kurz beschriebenen Nitroverbindungen über die ihnen entsprechenden Hydroxylderivate Material, resp. Anhaltspunkte zu gewinnen, habe ich schon seit einiger Zeit das eingehendere Studium der verschiedenen Naphtochinolinsulfonsäuren aufnehmen lassen, soweit dieselben durch Synthese aus definirten Amidonaphtalinsulfonsäuren herzustellen sind. Auch die entsprechenden, durch Verschmelzen der Sulfonsäuren mit Alkali erhältlichen Oxynaphtochinoline sind bereits dargestellt und werden eingehend untersucht. — Auch aus bei ihnen sich ergebenden Unterschieden in ihren Eigenschaften lassen sich eventuell Aufschlüsse über die Constitution der beiden Naphtochinoline erwarten.

Freiburg i. B., Ende Januar 1898.

Parapseudopropylnaphtensäure;

(Hexahydrocuminsäure.)

von

Wl. Markownikoff.

Diese Säure, der von mir schon früher beschriebenen Dekanaphtensäure isomer, unterscheidet sich von allen anderen bekannten Naphtensäuren dadurch, dass sie am schärfsten die ihnen allen mehr oder weniger angehörende Eigenthümlichkeit zeigt, namentlich eine schwache Avidität. In einer ersten Untersuchung mit W. N. Oglobline haben wir darauf hingewiesen, dass die Baryt- und Kalksalze der Naphtensäuren, die über C_{10} in einem Moleküle enthalten, durch Kohlensäure zersetzt werden. In der betreffenden Dekanaphtensäure wird diese Eigenschaft sogar bei Alkalisalzen beobachtet, obgleich die Säure doch fähig ist, gewisse, für Säuren überhaupt charakteristische Derivate zu bilden, wie z. B. Aether, Amide etc. Die Säure wurde aus Cuminsäure auf die schon früher von mir beschriebene Weise durch Hydrogenisation erhalten. Als Material diente uns ein vollkommen reines Präparat von Kahlbaum, welches bei 117°—118° schmolz und bei 283° bis 284° (Thermometer mit verkürzter Scala von Anschütz) siedete.

Die Erfahrung zeigt, dass eine zweimalige Bearbeitung mit Natrium in kochendem Amylalkohol genügend ist, um ein Produkt zu erhalten, welches keine Cuminsäure mehr enthält. Aber es enthält noch mehrere Produkte einer unvollkommenen Hydrogenisation und muss noch in einer Sodalösung mit Chamäleon bearbeitet werden. Dabei war, bis eine constante Färbung erreicht war, eine dem Gewichte der rohen Substanz gleiche Quantität Chamäleon nothwendig.

Zur Reaction wurden gewöhnlich 15 Grm. Cuminsäure, 700 Grm. Alkohol und 90 Grm. Natrium genommen. Es muss bemerkt werden, dass das nach wiederholter Hydrogenisation mittelst Schwefelsäure ausgeschiedene krystallinische Produkt nicht durch Krystallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln in seine Gemengtheile gespalten werden kann und einen beständigen Schmelzpunkt besitzt, ebenso wie es auch alle äusseren

Eigenschaften eines reinen Produktes hat, obgleich es eine unzweifelhafte Mischung, wahrscheinlich von Tetrahydro- und Hexahydrosäure vorstellt. Das rohe Produkt schmolz bei 78° bis 80°, und nach zwei Krystallisationen aus Petroläther bei 80°—81°. Nach einer Umkrystallisation aus heissem 30procent. Alkohol veränderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die qualitative Lösungsfähigkeit in starkem Alkohol, Chloroform, Benzol und Wasser ist dieselbe, wie auch für reine Säure, und bei freiwilligem Abdunsten der Petrolätherlösung werden eben solche grosse, schöne Krystalle erhalten. Die Analyse zeigt aber die Anwesenheit einer weniger hydrogenisirten Säure an, ebenso wie auch die Reaction mit Chamäleon.

Das krystallinische Produkt, welches nach Bearbeitung mit Chamäleon durch Schwefelsäure ausgeschieden wurde, ist sogleich nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen vollkommen rein erhalten worden, wie es sein Schmelzp. 94° bis 95° zeigt. Es wurden nur 63 % aus der rohen Säure erhalten. Die Säure löst sich leicht in Petroläther und bei langsamem Abdunsten scheidet sie sich in grossen (bis 2 Cm.), merkwürdig gut ausgebildeten Krystallen aus.

Der Privatdocent W. J. Wernadsky, dem ich meinen herzlichen Dank für seine liebenswürdige Mitwirkung ausspreche, hat mir folgende Resultate der von ihm gemachten Messungen mitgetheilt:

System: Monoklin $a : b : c = 1{,}8946 : 1 : 0{,}7836$ $\beta = 121° 49\frac{1}{2}'$.

Beobachtete Formen: {001}. {110}. {111}. Die Krystalle sind meistens tafelförmig nach einer Fläche von {110} gebildet.

Optische Axenebene parallel {010}. Keine Spaltbarkeit.

n = Zahl der einzelnen Winkelmessungen; k = Zahl der gemessenen Krystalle. Δ-Differenz zwischen berechnetem und beobachtetem Werth.

Winkeltabelle.

		Grenze:	n	k	Berechnet:	Δ
* (001) : (110)	79° 35′	79° 23′— 79° 59½′	38	5	—	—
* (110) : (1$\bar{1}$0)	120° 53,5′	120° 43′—121° 1½′	18	5	—	—
* (001) : (111)	35° 36′	35° 6′— 35° 50′	17	5	—	—
(110) : (111)	43° 58′	43° 42′— 44° 21′	17	5	43° 59′	−1′
($\bar{1}$10) : (111)	79° 48′	79° 39′— 79° 58′	20	4	79° 46′	+2′
(111) : (111)	62° 4′	61° 50′— 62° 16′	8	2	61° 59′	+5′.

Die umkrystallisirte Säure schmolz bei 94°—95°. Aus heissem schwachen Alkohol werden kleine Krystalle erhalten, welche bei 94,5°—95° schmelzen. Die Säure ist sehr leicht in Benzol, Chloroform, Petroläther und gewöhnlichem Aether löslich. In kaltem Wasser ist sie beinahe unlöslich, etwas mehr in heissem Wasser, woraus sie anfangs in Form einer Emulsion ausgeschieden wird, welche sich in krystallinische Flocken verwandelt. Mit Wasserdämpfen geht sie ziemlich schwer über. Wenn die Dekanaphtensäure eine Beimischung von Cuminsäure enthält, so kann man sie vollkommen frei von Cuminsäure erhalten, wenn man die Mischung mit etwas Alkali versetzt und das Ganze mit Wasserdämpfen destillirt. In einer ätherischen Lösung färbt sich die Säure mit Bromdämpfen, aber nach einigen Minuten schwindet die Färbung.

Die Verbrennung im Sauerstoff gab folgendes Resultat:

0,2238 Grm. gaben 0,5801 Grm. CO_2 und 0,2141 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$:	Gefunden:
C	70,59	70,69 %
H	10,59	10,62 „.

Die Dekanaphtensäure besitzt, wie gesagt, so schwache sauere Eigenschaften, dass sogar ihre Alkalisalze sehr unbeständig sind und sich leicht durch Wasser zerlegen, so dass sie durch Abdampfen aus Neutrallösungen keineswegs in reinem Zustande erhalten werden können. Das Natronsalz wurde durch Lösen der Säure in ziemlich starker und vollkommen reiner Natronlauge bereitet. Die ganz durchsichtige Lösung, die gleichzeitig eine deutliche Reaction mit blauem, ebenso wie mit rothem Lackmuspapier zeigte, trübte sich beim Zusatze von Wasser; die Trübung verschwand aber sogleich beim Zugiessen von schwacher Natronlösung. Beim Auflösen der Säure in sehr starkem Alkali entsteht eine ziemliche dickliche Masse, die nur mit Ueberschuss von Alkali durchsichtig gemacht wird. In krystallinischem Zustande wird dieses Salz erhalten, wenn zu einer warmen Lösung, die eine deutliche alkalische Reaction zeigt und gleichzeitig noch theilweise ungelöste Säure enthält, ein gleiches Volumen absoluten Alkohols und nachher tropfenweise Wasser zugesetzt wird, so lange, bis eine Trübung entsteht, und dann die Reaction mit einigen Tropfen schwacher

Salpetersäure deutlich sauer gemacht wird. Am nächsten Tage gerinnt die Flüssigkeit zu einem Brei von feinen, seideartigen, nadelförmigen Krystallen, die beim Abfiltriren sich in eine asbestförmige Masse verwandeln.

Das Kalksalz wird, je nach der Darstellungsmethode, von verschiedener Zusammensetzung erhalten, obgleich in seiner äusseren Gestalt kein Unterschied bemerkt werden kann.

Saures Salz, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca + 2C_{10}H_{18}O_2$. Wenn zu der in Wasser suspendirten Säure Kalkwasser im Ueberschuss zugesetzt, und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter Schütteln erhitzt wird, so bildet sich ein sehr schwer lösliches, flockiges basisches Salz. Dann setzt man nach und nach beim Erhitzen und Schütteln Wasser und Säure zu, bis fast der ganze Niederschlag in Lösung übergegangen ist. Nach dem Abfiltriren der wässrigen Lösung von den beim Erkalten gebildeten Krystallen wird sie wieder zum Ausziehen von dem noch ungelöst gebliebenen Rohsalz benutzt. Auf diese Weise werden kleine, nadelförmige Krystalle erhalten, die ziemlich schwer in kaltem und etwas leichter in heissem Wasser löslich sind. Sie scheiden sich aus den heiss gesättigten Lösungen in sehr kleinen Nädelchen ab wie Schneeflöckchen; aus weniger concentrirten Lösungen bilden sich etwas grössere Nädelchen. Die Krystalle schmelzen unter 100° und verloren bei 100° fortwährend an Gewicht. Nach 6 Stunden betrug der Verlust 17,8 %. Unter solchen Bedingungen geht wahrscheinlich nur 1 Mol. der Säure verloren, was dem Verluste von 23,7 % entsprechen sollte. Beim Digeriren dieses Salzes mit Petroläther geht ein kleiner Theil desselben in Lösung über und beim Abdunsten des Aethers bleibt ein krystallinischer, leicht schmelzbarer Rückstand, der Calcium enthält.

Die Analyse von lufttrocknem Salze zeigte Folgendes:

0,2567 Grm. des Salzes gaben 0,0199 Grm. CaO, entspr. 5,53 % Ca. Die Formel fordert 5,57 % Ca.

Beim Einleiten von Kohlensäure in eine kaltgesättigte Lösung des Salzes scheiden sich kleine, nadelförmige Krystalle aus, deren Quantität sich schnell vergrössert, wenn man die Flüssigkeit schüttelt und dadurch zur Lösung der Säure beiträgt. Die Krystallflocken lösen sich allmählich, je nach dem Entweichen der Kohlensäure, wieder in der Flüssigkeit auf,

wenn man dieselbe in einem unverstopften Kolben einige Tage lang stehen lässt. Das Auflösen geht aber sehr schnell vor sich bei schwachem Erwärmen und Schütteln. Die Erscheinung wiederholt sich beim wiederholten Einleiten von Kohlensäure. Die durch Kohlensäure ausgeschiedenen Krystalle sind nach dem Abfiltriren und Trocknen dem obigen Salze ähnlich. Beim Schütteln mit Petroläther geht aber ein Theil des Niederschlages in Lösung, und das, was zurückbleibt, wird nicht aus heissen, wässrigen, gesättigten Lösungen in krystallinischem Zustande erhalten. Nach dem Abdampfen des Petroläthers hinterbleibt fast reine Hydrocuminsäure vom Schmelzp. 92°—94°.

Neutrales Salz, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$. Bei einer anderen Bereitung von Kalksalz bestand der Unterschied nur darin, dass verhältnissmässig mehr Wasser genommen und nach dem Zusatze von dem Ueberschusse des Kalkwassers die Säure in starker alkoholischer Lösung zugefügt wurde, damit sie mit Wasser eine feine Emulsion bilden könnte. Gegen das Ende hatte die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction, welche aber schon beim Schütteln mit einigen Blasen Kohlensäure verschwand.

Beim Abdampfen der so erhaltenen Lösung auf dem Wasserbade bis zum Erscheinen der Krystalle erhielt die Flüssigkeit wieder eine schwache alkalische Reaction. Das beim Erkalten der Lösung ausgeschiedene Salz war dem sauren Salze ganz ähnlich; es schmolz aber nicht bei 103° und gab nichts an Petroläther ab; seine Zusammensetzung war eine andere.

0,3307 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,0526 Grm. CaO, entspr. 11,03 % Ca. Neutrales Salz enthält 10,57 % Ca.

Die kaltgesättigte Lösung dieses Salzes verhält sich gegen Kohlensäure, dem Ansehen nach, dem sauern Salze ganz ähnlich; der dabei entstehende Niederschlag unterscheidet sich aber wesentlich von dem oben beschriebenen dadurch, dass er, obgleich ziemlich schwer, doch fast vollständig in Petroläther löslich ist, und nach dem Abdampfen desselben erhält man ein Kalksalz, das schon bei 75° anfängt zu schmelzen und bei 78° vollständig flüssig wird, wobei es Dämpfe der Säure abgiebt.

Es wird also aus dem sauern Salze durch Kohlensäure eine Mischung freier Säure und eines Kalksalzes erhalten; das neutrale Salz giebt aber dabei, wie es scheint, ein mehrsäuriges Salz.

Das Baryumsalz, welches durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt erhalten wird, ist bedeutend löslicher in Wasser, als die Kalksalze; es scheidet sich beim Erkalten aus seinen wässrigen concentrirten Lösungen in flachen Nadeln ab.

Das Silbersalz wurde durch Zugiessen der berechneten Menge salpetersauren Silbers zu einer mit Salpetersäure deutlich angesäuerten, wässrig-alkoholischen Lösung des Natronsalzes dargestellt. Der zuerst gebildete gallertartige Niederschlag wird nach einiger Zeit flockig und setzt sich leicht nieder. Er wurde mit der Pumpe abgesaugt, mit schwachem Spiritus und dann mit Wasser abgewaschen und einen Tag lang über Schwefelsäure getrocknet. Er enthielt 35,72 % Ag, was der Formel $C_{10}H_{17}O_2Ag + {}^1/_2H_2O$ entspricht, welche 35,52 % Ag erfordert.

Nach dem Trocknen während einer Stunde bei 100° enthielt das Sals 39,01 % Ag, was der Formel $C_{10}H_{17}AgO_2$ entspricht. Berechnet 38,99 % Ag. Nach längerem Trocknen bei 100° enthielt das Salz schon 40,14 % Ag, was auf eine theilweise Zersetzung hinweist.

Der Methyläther, $C_{10}H_{17}O_2CH_3$, wurde vermittelst Jodmethyl aus Silbersalz erhalten. Er siedet bei 234°—235°, beobachtet mit einem Thermometer mit abgekürzter Scala. $D\frac{0°}{0°} = 0{,}9614$; $D\frac{20°}{0°} = 0{,}9465$;

Analyse:

0,1763 Grm. gaben 0,4638 Grm. CO_2 und 0,1705 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,74	71,74 %
H	10,86	10,74 „.

Das Amid, $C_{10}H_{17}ONH_2$, entsteht beim Erhitzen des Methyläthers mit starkem Ammoniak auf 100° (während 20

Stunden). Nach dem Erkalten der Glasröhre war die Flüssigkeit mit langen, nadelförmigen Krystallen erfüllt. Nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser ergab sich für das Amid am gewöhnlichen Thermometer ein Schmelzp. 167°—168° und ein solcher von 169,5°—170,5° am abgekürzten Thermometer. Im ersten Moment des Schmelzens ist das flüssig gewordene Amid farblos, bei weiterem Erhitzen bräunte es sich merklich. Die Krystalle sind sehr schwer in kaltem und etwas leichter in heissem Wasser löslich und bilden silberglänzende, flache Nadeln; in Alkohol sind sie leicht löslich.

Das Anilid, $C_{10}H_{17}ONHC_6H_5$, erhält man durch 20 Stunden langes Kochen der Säure mit überschüssigem Anilin. Nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure hinterbleiben etwas grau gefärbte Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt werden können. Sie schmolzen bei 201°—202° (gewöhnliches Thermometer) und bei 204°—205° (Thermometer nach Anschütz). Die aus heissem Alkohol krystallisirte Substanz hatte denselben Schmelzpunkt. Das Anilid löst sich schwer in Aether auf. Aus heissem Benzol erhält man es in feinen, weichen Nadeln. Noch besser krystallisirt es bei freiwilligem Verdunsten seiner alkoholischen Lösung, und zwar in nadelförmigen Drusen.

Bei der Untersuchung der p-Methylnaphtensäure (Hexahydroparatoluylsäure) haben wir mit unserem Mitarbeiter Hrn. Stud. Serebrjakoff die Beobachtung gemacht, dass beim Erhitzen oder dem Ueberdestilliren diese krystallinische Substanz in eine ölige Isomere übergeführt wird, welche später von Einhorn untersucht wurde. Es wäre interessant, zu erfahren, ob unsere neue Parasäure sich ebenso verhält. Die bis jetzt gemachten Beobachtungen führen zu dem Gedanken, dass das eine allgemeine Eigenschaft der Parasäuren ist.

Die ganz reine Hydrocuminsäure, Schmelzp. 96°, fängt mit eingesenktem Thermometer bei 269° zu sieden an; das Thermometer steigt aber sogleich, anfangs langsam, und bis 275° destillirte nur ein Drittel der Substanz. Das Destillat gerann schon bei 73° und schmolz vollständig bei 82°, der nicht überdestillirte Theil bei 80°, erhält man die Säure während 2 Stunden in schwachem Kochen, so destillirt sie

wieder bei 269° und das Thermometer steigt nachher schnell bis 290°.

Was bis 280° überdestillirte, fing bei 49° an zu schmelzen und bei 59° wurde alles flüssig. Der bei 280°—290° übergegangene Theil schmolz schon bei Handwärme, und was in dem Gefässe bei der Destillation blieb, zeigte keine Krystallausscheidung, auch nicht beim Erkalten auf 0°.

Es bildet sich unzweifelhaft eine Isomere, und wir hoffen, später die Resultate der Untersuchung der hier gebildeten Produkte mittheilen zu können. Die nähere Kenntniss solcher öliger Säuren ist besonders deswegen interessant, da die natürlichen Naphtensäuren nur in flüssigem Zustande bekannt sind. Es ist nicht unmöglich, dass in der Naphta auch krystallinische Naphtensäuren existiren, welche aber während der Destillation mit kohlenwasserstoffhaltigen Theilen des Petroleums in ihre flüssigen Isomeren übergeführt werden.

Unlängst haben Bentley und Perkin jun.[1]) zwei krystallinische Nononaphtensäuren beschrieben, die sie, nach der von uns angegebenen Methode, aus zwei isomeren Xylylsäuren erhalten haben. Die Salze dieser Säuren sind noch nicht beschrieben, so dass man die Schlüsse über die Abhängigkeit der sauren Eigenschaften von den Radicalen der cyclischen Säuren nicht prüfen kann.

Bis jetzt sind 8 Naphtensäuren bekannt, die nach der Hydrogenisationsmethode erhalten worden sind:

Eine Säure $C_6H_{11}CO_2H$ — Naphten — s-Heptanaphtensäure, Hexahydrobenzoësäure (Markownikoff-Aschan).

Vier Säuren $C_6H_{10}\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix}$ { o-Methylnaphtensäure; m-Methylnaphtensäure; p-Methylnaphtensäure; p-Methylnaphtensäure, flüssig } Octonaphtensäuren.

o-Hydrotoluylsäure (Markownikoff u. Hagemann).
m-Hydrotoluylsäure (Sernon).
p-Hydrotoluylsäure (Serebrjakoff).
p-Hydrotoluylsäure, flüssig (Einhorn).

---

[1]) Journ. chem. Soc. 71, 157.

Zwei Säuren $C_6H_9 \begin{matrix} CO_2H \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ { Dimethylnaphtensäure 1. 2. 4 / Dimethylnaphtensäure 1. 3. 4 } Nononaphtensäuren,

Hydroxylylsäure (Bentley u. Perkin).
p-Hydroxylylsäure (Dieselben.)

Eine Säure $C_6H_{10} \begin{matrix} CO_2H \\ ps\text{-}C_3H_7\text{-}p \end{matrix}$ p-Pseudopropylnaphtensäure, Dekanaphtensäure, Hydrocuminsäure (Markownikoff).

Vorläufige Versuche haben gezeigt, dass Mesitylensäure auch der Hydrogenisation fähig ist. Die Gewinnung eines reinen Produktes ist aber mit einigen Schwierigkeiten verbunden.

Diese Untersuchung ist theilweise unter Mitwirkung des Hrn. Stud. Kluschantzoff ausgeführt worden, dessen unerwarteter Tod uns bedauern lässt, einen der geschicktesten unserer Schüler verloren zu haben.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

73. Ueber Allylmethyltertiärbutylcarbinol;

von

Al. Gnedin.

Unter tertiären Alkoholen, welche zur Reihe $C_nH_{2n-1}.OH$ gehören, sind bis jetzt solche Vertreter unbekannt geblieben, welche in ihrer Zusammensetzung ein tertiäres Radical in Verbindung mit dem Kohlenstoffatom, welches mit dem Hydroxyl verbunden ist, besitzen. Deshalb unternahm ich auf Vorschlag des Hrn. Prof. Alexander Saytzeff und unter seiner Anleitung die Untersuchung der Reaction von Jodallyl und Zink auf das tertiäre Butylmethylketon (Pinakolin), in der Hoffnung, bei dieser Reaction das Allylmethyltertiärbutylcarbinol zu erhalten. Hierbei setzte ich voraus, dass die Reaction zwischen den genannten Körpern, analog der Synthese anderer ungesättigter Alkohole der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}.OH$, nach folgenden Gleichungen verlaufen würde:

$$(CH_3)_3C-CO-CH_3 + Zn\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\ J\end{cases} =$$

$$(CH_3)_3C-C\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\ O(ZnJ)\\ CH_3\end{cases}$$

und bei Zerlegung durch Wasser:

$$(CH_3)_3C-C\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\ O(ZnJ)\\ CH_3\end{cases} + H_2O =$$

$$(CH_3)_3-C-C\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\ OH\\ CH_3\end{cases} + Zn\begin{cases}J\\ OH\end{cases}.$$

In Reaction wurden genommen 95 Grm. Methyltertiärbutylketon vom Siedep. 107°—107,5°, 107 Grm. Jodallyl (10 Grm. mehr als theoretische Menge) und eine solche Quantität von Zink, dass die Flüssigkeit das letztere völlig bedeckte. Die Mischung

aus Keton und Jodallyl wurde zu Zink tropfenweise und unter Eiswasserkühlung hinzugegossen. Nach dem Stehenlassen der Reactionsprodukte während einiger Tage wurden sie mit Wasser bearbeitet und der Destillation unterworfen. Das in die Vorlage übergegangene Oel (109 Grm.) wurde vom Wasser getrennt, über geglühter Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation mit einem Dephlegmator unterworfen. Das Resultat der einige Male wiederholten Destillation war folgendes:

Von 59°—103°	wurden	11 Grm.	erhalten.
„ 103°—110°	„	34 „	„
„ 110°—140°	„	7 „	„
„ 140°—165°	„	5 „	„
„ 165°—168°	„	35 „	„
„ 168°—180°	„	4 „	„

Wie wir sehen, wurde die bedeutendste Menge öligen Produktes in zwei Fractionen erhalten: a) in der Fraction 103°—110° und b) in der Fraction 165°—168°.

Da die erstere vom Siedep. 103°—110° hauptsächlich aus unverändertem Keton bestand, so wurde sie aufs Neue mit 80 Grm. Jodallyl gemischt und tropfenweise auf Zink gegossen. Das hier ebenso wie im vorhergehenden Falle ausgeschiedene ölige Produkt gab bei fractionirter Destillation noch 7 Grm. des bei 165°—168° siedenden Körpers, welche mit derselben Fraction von der ersten Darstellung vereinigt wurden.

Bei einer neuen Fractionirung der vereinigten Fractionen vom Siedep. 165°—168° (42 Grm.) wurden 37 Grm. eines bei 167,5° ganz constant siedenden Produktes erhalten. (Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 142°, die Temperatur beim Destillirgefässe war 55°, Barometerst. 747 Mm. bei 0°.) Hieraus geht hervor, dass unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen ungefähr 28 % der theoretisch berechneten Menge des Alkohols erhalten wurden.

Bei der Verbrennung des Alkohols wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,1497 Grm. des Alkohols gaben 0,4178 Grm. CO_2 u. 0,1760 Grm. H_2O.
2. 0,1590 Grm. des Alkohols gaben 0,4430 Grm. CO_2 u. 0,1840 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{18}O$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,06	76,06	75,98 %
H	12,68	13,05	12,86 „.

Dis Bestimmung des specifischen Gewichtes des Alkohols wurde im Sprengel'schen Pyknometer ausgeführt und gab folgendes Resultat:

Gewicht des Wassers bei 0°	5,1047 Grm.
„ „ „ „ 20°	5,0985 „
„ „ Alkohols „ 20°	4,3663 „
Spec. Gew. des Alkohols bei 20° bez. auf Wasser bei 0°	0,85535
„ „ „ „ „ 20° „ „ „ „ 20°	0,85639
„ „ „ „ „ 20° „ „ „ „ +4°	0,82508

Die Bestimmung des molekularen Brechungsvermögens, welche unter liebenswürdiger Mitwirkung des Hrn. Prof. J. Kanonnikoff ausgeführt wurde, gab folgendes Resultat[1]):

P	$t°$	$d\frac{20}{4}$	n_α	n_D	n_β	n_γ	A[2])	B
142	20°	0,85508	1,4452	1,4476	1,4538	1,4580	1,43525	0,42911

$\frac{n_\alpha-1}{d}$	$P.\frac{n_\alpha-1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P.\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
0,52066	73,93	71,40	2,53	0,50899	72,26	69,86	2,40

Aus diesen Daten geht hervor, dass sich in der Structur des Allylmethyltertiärbutylcarbinols in Wirklichkeit eine zweifache Kohlenstoffbindung befindet.

Das Allylmethyltertiärbutylcarbinol stellt eine farblose, hinreichend leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem kampherartigen Geruch dar, welche bei der Abkühlung in schiefen viereckigen, doppeltbrechenden Prismen krystallisirt. Diese Krystalle schmelzen bei — 7°. Die Siedetemperatur des Alkohols liegt bei 168,4° (corrigirt). Obgleich sich in der Structur des Alkohols ein asymmetrisches Kohlenstoffatom befindet, besass derselbe, wie ein Versuch in 100 Mm. langer

---

[1]) Es wurden folgende Grössen gefunden. Das Minimum der Ablenkung des Strahles α des Wasserstoffs = 32° 44′ 53″, des Strahles β = 33° 28′ 38″, des Strahles γ = 33° 49′ 53″ und des Strahles D = 32° 57′ 19″. Der brechende Winkel des Prismas = 60° 15′ 5″.

[2]) Aus Brechungsindices n_α und n_β berechnet.

Schicht zeigte, nicht die Eigenschaft, die Polarisationsebene zu drehen.

Ein Versuch, den Essigsäureester durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 100° während 12 Stunden im reinen Zustande zu erhalten, blieb bislang ohne Erfolg.

Das Produkt, welches bei dieser Reaction erhalten worden war, hatte keinen constanten Siedepunkt, obgleich die bei ungefähr 180° aufgefangene Fraction den charakteristischen Geruch des Essigsäureesters hatte, wurde bei der Analyse derselben ein Resultat erhalten, welches auf eine Beimischung von Kohlenwasserstoff, der sich wahrscheinlich aus dem Alkohol Dank der wasserentziehenden Eigenschaft des Essigsäureanhydrids gebildet hatte, hinwies.

Die Oxydation des Allylmethyltertiärbutylcarbinols zu dem ihm entsprechenden Glycerin wurde mit Kaliumpermanganat in kleinem Ueberschusse vorgenommen, so dass auf 1 Mol. des Alkohols 1 Atom Sauerstoff mehr, als nöthig war, kam. Der Alkohol wurde mit Wasser gemischt, in einen Kolben gebracht, in diesen zur Kühlung während der Reaction kleine Stücke reinen Eises gethan und unter starkem Umschütteln die 2procent. Lösung von übermangansaurem Kali in kleinen Portionen zugegossen. Nach Beendigung der Reaction wurde die wässrige Lösung von den Oxyden des Mangans abfiltrirt, und die letzteren mit heissem Wasser ausgewaschen. Alsdann wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch Eindampfen stark concentrirt. Aus der auf diese Weise concentrirten wässrigen Lösung wurde das Glycerin mit Aether extrahirt. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestilliren des Aethers in den Exsiccator gestellt worden war, krystallisirte nach einiger Zeit. Zur Gewinnung des Glycerins in ganz reinem Zustande wurde es einige Male aus Aether umkrystallisirt, wobei jedes Mal die aus der Lösung abgeschiedene Krystallisation auf dem Filter mit einer kleinen Menge Aether nachgewaschen wurde. Als Kriterium der Reinheit des Glycerins kann sein Schmelzpunkt gelten, welcher bei 87°—88° liegt.

Bei der Verbrennung des Glycerins (in den ersten zwei Analysen mit Kupferoxyd und in den beiden letzten mit

Bleichromat und Kupferoxyd) wurden folgende Resultate erhalten:

1. 0,1445 Grm. des Glycerins gaben 0,3225 Grm. CO_2 u. 0,1560 Grm. H_2O.
2. 0,1390 Grm. des Glycerins gaben 0,3100 Grm. CO_2 u. 0,1495 Grm. H_2O.
3. 0,1515 Grm. des Glycerins gaben 0,3375 Grm. CO_2 u. 0,1595 Grm. H_2O.
4. 0,1423 Grm. des Glycerins gaben 0,3180 Grm. CO_2 u. 0,1527 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{20}O_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	61,36	60,87	69,82	60,76	60,97 %
H	11,36	11,99	11,95	11,69	11,92 „.

Die etwas kleinere Menge Kohlenstoff und die grössere Menge Wasserstoff, welche bei der Analyse erhalten wurden, kann durch die Eigenschaft des Glycerins, Feuchtigkeit zurückzuhalten, erklärt werden.

Eine derartige Voraussetzung hat sich wirklich auch bewahrheitet, da eine Probe des Glycerins, welches einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten alsdann zu einem Pulver verrieben worden war und in einer solchen Form noch einige Zeit im Vacuumexsiccator getrocknet wurde, bei der Analyse Resultate ergab, die mit der Theorie völlig übereinstimmten:

1. 0,1430 Grm. des Glycerins gaben 0,3195 Grm. CO_2 u. 0,1505 Grm. H_2O.
2. 0,1500 Grm. des Glycerins gaben 0,3365 Grm. CO_2 u. 0,1575 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{20}O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	61,36	60,93	61,18 %
H	11,36	11,69	11,66 „.

Das Glycerin, welches bei der Oxydation erhalten wurde und als eine Hydroxylverbindung des Allylmethyltertiärbutylcarbinols angesprochen werden kann, stellt, wie bereits gesagt, einen krystallisirten Körper dar. Er ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether aber wenig schwerer löslich. Um gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, welche zur genauen krystallographischen Bestimmung tauglich waren, wurden Versuche angestellt, das Glycerin aus alkoholischer und ätherischer Lösung bei langsamer Verdunstung der Lösungsmittel zu krystallisiren, zu welchem Zwecke diese Lösungen in Reagensgläser gegossen und in einen Exsiccator gestellt wurden. Unter

diesen Bedingungen schied sich das Glycerin aus alkoholischer Lösung in Form einer compacten, krystallinischen Masse aus, aber aus Aetherlösung krystallisirte es in Form einer Bürste, welche aus ziemlich grossen Krystallen, die in der fein krystallinischen Masse eingelagert waren, bestand. Aber in besonders gut ausgebildeten Krystallen wurde das Glycerin erhalten, als eine in ein Becherglas gegossene gesättigte ätherische Lösung desselben der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen wurde. Diese Krystalle, welche sich hauptsächlich auf dem Boden des Gefässes befanden, wurden behutsam von den anderen Krystallisationen abgeschieden und dem Professor der Mineralogie, Herrn J. Wulff, übergeben, welcher die Liebenswürdigkeit hatte, die Form dieser Krystalle zu bestimmen. Indem ich Hrn. Prof. J. Wulff dafür den besten Dank ausspreche, werde ich hier die Beschreibung der Krystalle in der Form wiedergeben, wie sie mir von ihm mitgetheilt wurde.

„Die geometrischen Eigenschaften. Die Kryställchen erschienen bei der Betrachtung unter dem Mikroskope als schiefe, tafelförmige Parallelopipeda. Der spitze Winkel solcher Tafeln beträgt annähernd 60°. Die parallelogrammatische Contour solcher Tafeln erscheint beim spitzen Winkel etwas deformirt, was auf die Anwesenheit von sich abstumpfenden Flächen an dieser Stelle hinweist. Die Anordnung dieser Flächen weist auf die Existenz eines Symmetriecentrums hin."

„Physikalische Eigenschaften. Die Krystalle sind farblos und besitzen eine deutlich ausgesprochene Doppelbrechung. Zwischen gekreuzten Nicols erlöschen sie in einer Ebene, die mit einem Kantenpaar der Tafel 47° bildet. Im convergenten Lichte beobachtet man eine den optisch-zweiaxigen Krystallen charakteristische Interferenzerscheinung. Die Spur von einer optischen Axe liegt innerhalb des Gesichtsfeldes, die andere ausserhalb. Die Lage der ersteren kann in Bezug auf den Umriss von Tafeln in der Weise bestimmt werden, dass man die Azimute von der Auslöschungsrichtung zählt, welche im spitzen Winkel der Tafel verläuft und in der Richtung der Kanten, welche mit der Auslöschungsrichtung 47° bilden. So ergiebt sich für das Azimut der sichtbaren Spur ungefähr −60°; die andere Spur liegt in derselben Richtung weiter. Der Winkelabstand der sichtbaren Spur vom Centrum des Gesichtsfeldes beträgt beinahe 25°. Die Krystalle lassen sich leicht parallel der Basis spalten. Indem man die Krystalle mit einer spitzen Nadel drückt, bekommt man Sprünge, welche parallel der im stumpfen Winkel gezogenen Auslöschungsrichtung verlaufen. Die Krystalle sind weich und biegsam."

„Die Lage der optischen Axen und der Auslöschungsrichtungen in Bezug auf den Umriss der Tafeln und die Anwesenheit des Symmetriecentrums bestimmen den Symmetriegrad der untersuchten Krystalle als den der holoedrischen Abtheilung des triklinen Krystallsystems."

Oxydation des Allylmethyltertiärbutylcarbinols.

Um die β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure zu erhalten, wurde eine 4procent. Lösung von Kaliumpermanganat in solcher Quantität genommen, dass auf 1 Mol. des Alkohols 4 Atome Sauerstoff kamen. Die Oxydation selbst wurde genau so wie im vorhergehenden Falle bei der Gewinnung des Glycerins ausgeführt.

Das Filtrat von den Oxyden des Mangans, welches mit den Waschwässern der letzteren vereinigt worden war, wurden mit schwacher Schwefelsäure bis zu neutraler Reaction gesättigt, durch Eindampfen concentrirt und endlich einige Mal mit Aether extrahirt. — Durch die letztere Operation wurde aus den Reactionsprodukten das bei der Oxydation gebildete Glycerin entfernt. Hierauf wurde die wässrige Lösung durch Schwefelsäure zersetzt und aufs Neue mit Aether mehrmals ausgezogen.

Die nach Abdestilliren des Aethers erhaltenen organischen Säuren wurden in die Kalksalze verwandelt, wobei ein in Wasser lösliches und ein unlösliches Salz erhalten wurden. Das zweite Salz wurde, nachdem es in Salzsäure gelöst worden war, aufs Neue mit Ammoniak gefällt, anfangs mit Essigsäure und alsdann mit Wasser ausgewaschen. Der Analyse zufolge erwies es sich als das Kalksalz der Oxalsäure:

0,3575 Grm. des Salzes gaben 0,3294 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 27,10 % Calcium; nach der Theorie sind im Calciumsalz der Oxalsäure, $(C_2O_4Ca + H_2O)$, 27,39 % Calcium.

Das in Wasser lösliche Kalksalz schied sich bei dem Abdampfen seiner wässrigen Lösung in Gestalt einer Haut aus und wurde auch nicht in besserer Form durch langsames Verdunsten seiner alkoholischen Lösung erhalten. Deshalb wurde dieses Salz abermals durch Schwefelsäure zersetzt, die in Freiheit gesetzte Säure durch Aether extrahirt und durch Sättigung mit Silbercarbonat in das Silbersalz verwandelt.

Dieses Salz schied sich bei der Abkühlung seiner heissgesättigten Lösung in Gestalt feiner, weisser Kryställchen aus, welche im Exsiccator getrocknet, der Analyse unterworfen wurden.

1. 0,3380 Grm. des Salzes gaben 0,1354 Grm. Silber.
2. 0,4070 Grm. des Salzes gaben 0,1645 Grm. Silber.

	Berechnet für $\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C.OH-CH_2-CO.OAg$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	40,45	40,54	40,42 %.

Somit geht hieraus hervor, dass sich bei der Oxydation des Allylmethyltertiärbutylcarbinols unter den bezeichneten Bedingungen in Wirklichkeit eine Säure von der Zusammensetzung der Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure bildet.

Die ausführlichere Untersuchung der Eigenschaften der erhaltenen Säure und ihrer Salze konnte wegen Mangels an Material bis jetzt nicht ausgeführt werden.

Zur Kenntniss ungesättigter Kohlenwasserstoffe;

von

R. Walther.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die Condensation von Aldehyden mit Cyanverbindungen bestimmter Structur ist zuerst von V. Meyer mittelst Natriumäthylats unter bestem Erfolg durchgeführt worden. Der Untersuchung unterlagen speciell Benzylcyanid und einige Derivate desselben und andererseits eine grössere Anzahl Aldehyde. Bei gelegentlichen Studien auf diesem Gebiete wurde beobachtet, dass die Condensation auch durch blosses Erhitzen der Componenten von Statten geht. Bei dem Einschluss von Benzylcyanid und Benzaldehyd findet oberhalb von 200° jedoch nicht nur Wasseraustritt statt, sondern secundär auch Verseifung der Cyangruppe und Abspaltung von Kohlensäure.

Es wurde deshalb die Hoffnung geschöpft, durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Phenylessigsäure unter Druck direct zu Stilben zu gelangen.

Diese Hoffnung bestätigte sich: bei 200° erfolgt mässige Wasserabspaltung und geringe Entbindung von Kohlensäure, von 220° an wird die Menge beider beträchtlich grösser, bei 250° scheint das Optimum der Stilbenbildung erreicht zu sein; beim Erkalten des Rohrinhalts scheidet sich das Stilben theilweise in grossen durchsichtigen Krystallblättern ab. Somit liegt eine bequeme Bildung des Stilbens vor. In analoger Weise wurden auch Salicylaldehyd und Cuminaldehyd umgesetzt: die Analysen bewiesen das Vorliegen der erwarteten Verbindungen.[1]) Bei Benutzung von Formaldehyd scheint die Reaction bei 200° spontan einzutreten, da die Röhren bei dieser Temperatur selbst bei Verwendung recht kleiner Mengen von Substanz durchweg zersprangen, die Benutzung von Autoclaven wird die Durchführung des Versuchs ermöglichen lassen.

Die Synthese einer grösseren Anzahl bekannter und noch nicht dargestellter Kohlenwasserstoffe und Säuren wird sich auf dem angedeuteten Wege aller Voraussicht nach durchführen lassen. Mit dem Studium der einschläglichen Verhältnisse ist vorläufig Herr stud. chem. Wetzlich beschäftigt.

Dresden, Organ.-chem. Laborat., im Januar 1898.

---

[1]) Von Michael, Am. Chem. 1, 313, ist Phenylessigsäure mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd nach dem Perkin'schen Verfahren condensirt worden, aber ohne befriedigenden Erfolg.

Ueber die Zersetzung der Triglyceride durch verdünnte Säuren;

von

A. C. Geitel.

(Mit einer Tafel.)

Das nothwendig gleichzeitige Auftreten von Diglycerid, Monoglycerid und freiem Glycerin bei der Hydrolyse der Triglyceride habe ich durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in einer vorigen Abhandlung [1]) erwiesen und ihr wirkliches Auftreten an hydrolysirten Fetten dargethan.

Das Verhältniss der Concentrationsabnahmen des Tri- und Diglycerides erwies sich als im Wesentlichen abhängig vom Verhältniss der bezüglichen Verseifungsgeschwindigkeiten ${}_3k_2 : {}_2k_2 = n$. Unter Beibehaltung dort eingeführter Bezeichnungen ergab sich durch Auflösung der Differentialgleichung $\frac{dz}{dy} = \frac{n.(e_3 - z)}{z - y}$:

$$y = \frac{n e_3 - z - n e_3 \sqrt[n]{1 - \frac{z}{e_3}}}{n - 1} \qquad (a)$$

und es erübrigte nun noch in ähnlicher Weise x zu finden. Zu dem Ende bezeichne man das Verhältniss der Verseifungsgeschwindigkeiten von Tri- und Monoglycerid ${}_3k_2 : {}_1k_2 = n_1$; substituirt man dann den oben gefundenen Werth von y in Gleichung (8) [S. 436], so kommt:

$$\frac{dz}{dx} = n_1 \cdot \frac{e_3 - z}{\frac{n e_3 - z - n e_3 \cdot \sqrt[n]{1 - \frac{z}{e_3}}}{n - 1} - z}$$

und hieraus durch einige Umformungen, wenn man $n_1(n-1) = N$ setzt,

$$\left\{ \frac{n-1}{N(e_3 - z)} \cdot x - \frac{n e_3 - z - n e_3 \cdot \sqrt[n]{1 - \frac{z}{e_3}}}{N.(e_3 - z)} \right\} dz + dx = o$$

[1]) Geitel, dies. Journ. [2] **55**, 429. (1897.) Alle aus dieser citirten Seitenzahlen werden mit [ ] versehen.

$$\text{oder} \quad x = \sqrt[n_1]{e_3 - z}\left\{\int \frac{1}{\sqrt[n_1]{e_3 - z}} \cdot \frac{n e_3 - z - n e_3 \sqrt[n]{1 - \frac{z}{e_3}}}{N \cdot (e_3 - z)} \cdot dx + C\right\}.$$

Führt man auch hier wieder für $\sqrt[n]{e_3 - x}$ p ein und die Integration aus, so folgt

$$x = e_3 - \frac{1}{(n-1)(n_1-1)} p^n + \frac{n^2 \cdot e_3^{\frac{n-1}{n}}}{(n-1)(n_1-n)} p + C \cdot p^{\frac{n}{n_1}}$$

welche Gleichung durch Eliminirung der Constante übergeht in

$$\text{(b)} \quad \left\{ x = e_3 - \frac{1}{(n-1)(n_1-1)} \cdot p^n + \frac{n_2 \cdot e_3^{\frac{n-1}{n}}}{(n-1)(n_1-n)} \cdot p - \frac{n_1^2 \cdot p^{\frac{n}{n_1}}}{(n_1-1)(n_1-n) e_3^{\frac{1}{n_1}}} \cdot \right.$$

Statt der Concentrationsabnahme z kann man auch die jeweilige Concentration $e_3 - z$ des Triglycerids $= u$ einführen; dann wird $p = u^{\frac{1}{n}}$, $p^n = u$ und $p^{\frac{n}{n_1}} = u^{\frac{1}{n_1}}$ und Gleichung (b) nimmt folgende Form an:

$$\text{(c)} \quad \left\{ x = e_3 - \frac{u}{(n-1)(n_1-1)} + \frac{n^2 \cdot e_3^{\frac{n-1}{n}}}{(n-1)(n_1-n)} \cdot u^{\frac{1}{n}} - \frac{n^2_1 \cdot u^{\frac{1}{n_1}}}{(n_1-1)(n_1-n) e_3^{\frac{1}{n_1}}} \cdot \right.$$

Durch ähnliche Umwandlung geht (a) über in

$$\text{(d)} \quad y = e_3 - \frac{u}{n-1} - \frac{n}{n-1} \cdot e_3^{\frac{n-1}{n}} \cdot u^{\frac{1}{n}}.$$

Die Gesammtconcentrationsänderung, welche man beim Verlauf der Reaction bestimmen kann, ist $z + y + x$; dieselbe sei $= W$. Bedenkt man nun, dass $u = e_3 - z$, so kann man unter Benutzung von (c) und (d) $W = f(z)$ schreiben oder auch $z = \varphi(W)$.

Durch Addition der Gleichungen (4), (5) und (6) [auf S. 435] erhält man

$$\frac{dz+dy+dx}{dt}=\{{}_3k_2(e_3-z)+{}_2k_2(z-y)+{}_1k_2(y-x)\}[w-(z+y+x)]. \quad (e)$$

Da, wie leicht ersichtlich, $z-y$ und $y-x$ auch Functionen von W sind, sie seien $\psi(W)$ und $\chi(W)$, so kann man (e) auch auf folgende allgemeine Form bringen:

$$\frac{dW}{dt}=\{{}_3k_2[e_3-\varphi(W)]+{}_2k_2\cdot\psi(W)+{}_1k_2\cdot\chi(W)\}(w-W).$$

Die Integration dieser Gleichung erforderte sehr umfangreiche Berechnungen, welche bisher leider noch zu keiner Auflösung führten. Gelänge eine solche, so wäre damit der zeitliche Verlauf der Reaction vollkommen gegeben und durch Versuche controllirbar. Sind die Geschwindigkeiten ${}_3k_2$, ${}_2k_2$ und ${}_1k_2$ bekannt, so gelingt die Darstellung desselben, wie ich später zeigen werde, auf graphischem Wege.

Auf den rechten Seiten der beiden Gleichungen (c) und (d) erscheinen neben der jeweiligen Concentration des Triglycerids u nur die Verhältnisse der Verseifungsgeschwindigkeiten n und n_1; durch experimentelle Bestimmung dieser ist man im Stande, den relativen Verlauf der Reaction vollständig darzustellen und Schlüsse zu ziehen auf die Mengen der gebildeten intermediären Produkte.

Beide Gleichungen gelten nicht nur für die Zersetzung der Triglyceride, sondern ganz allgemein für alle bimolekular vollständig mit messbarer Geschwindigkeit verlaufenden Reactionen, welche zur Zersetzung oder Bildung von Triderivaten führen.

Handelt es sich z. B. um die Darstellung irgend welcher Mono-, Di- oder Tribromderivate — die bezüglichen Reactionsgeschwindigkeiten seien durch Versuche festgestellt — so ist man durch obige Gleichungen im Stande, die Reaction in dem Augenblicke zu unterbrechen, in welchem das Maximum des gewünschten Derivates gebildet, oder die Mengen der reagirenden Körper so zu bemessen, dass nach Ablauf der Reaction gerade dieses Maximum erreicht ist. Für viele technische Processe dürfte eine solche Reactionsleitung sicherlich nicht ohne praktischen Werth sein.

Bei obigen Auseinandersetzungen ist einerseits von dem

sehr wahrscheinlichen Auftreten isomerer Derivate abgesehen und andererseits die Annahme gemacht worden, dass das Verhältniss der Concentrationsabnahmen $z:y:x$ von der Concentration des die Zersetzung bewirkenden Stoffes (Base, bezw. Wassers) unabhängig ist. Um die Zulässigkeit dieses zu erörtern, bedarf es der folgenden Ueberlegung. $z:y$ ist, da $y=f(z)$, selbst eine Function von z. Sobald also z unabhängig von der Concentration des Wassers w, oder diese selbst so gross, dass sie durch die Reaction keine merkliche Aenderung erfährt, ist auch $z:y:x$ unabhängig von w. Dieser Fall tritt nun an erster Stelle immer ein bei der monomolekular verlaufenden Spaltung durch Säuren in verdünnten wässrigen Lösungen. Auf einen anderen Fall werde ich später zurückkommen. In allen weiteren Fällen, nämlich wenn die Reaction wirklich bimolekular verläuft, findet diese Unabhängigkeit nicht statt. Versuche, dieses zu beweisen, wurden mit der gleichen Triacetinlösung und Kalilauge verschiedener Concentration angestellt. Nachdem in den verschiedenen Fällen eine gleiche Kalimenge verbraucht war, wurde die Reaction durch Hinzufügen verdünnter Säure unterbrochen, in der Absicht, aus dem Reactionsprodukte eines der Spaltungsprodukte zu isoliren. Die Mengen dieser aus gleichen Triacetinmengen durch verschiedene Kalimengen isolirt, würden über Abhängigkeit von $z:y:x$ von w entscheiden lassen. Leider schlugen die Versuche vollkommen fehl, da bei der Schwerlöslichkeit des Mono- und Diacetins in Aether und Benzol in Gegenwart von Wasser von einer quantitativen Bestimmung eines der Spaltungsprodukte abgesehen werden musste.

Es sei an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht, dass die von mir gemachten Angaben[1]) betreffend die Löslichkeit der Acetine in Aether und Benzol sich immer beziehen auf Löslichkeit bei Gegenwart von Wasser. Die dort mitgetheilten Trennungsmethoden beruhen auch nicht auf verschiedener Löslichkeit der Acetine, sondern auf der grossen Verschiedenheit ihrer Vertheilungscoëfficienten zwischen Aether-Wasser oder Benzol-Wasser.

Für Triacetin wurde derselbe für verdünnte Lösungen

[1]) Geitel, dies. Journ. [2] 55, 417. (1897.)

und Benzol genauer bestimmt und ziemlich constant bei 18° zu 13,3 gefunden.

Es wurden nun die Verseifungsgeschwindigkeiten der drei Acetine bestimmt; die Darstellung derselben habe ich früher beschrieben; diese schliesst leider die Möglichkeit nicht aus, dass Mono- und Diacetin Gemenge isomerer Verbindungen sind. Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, angestellt mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure bei 25°. Die Resultate derselben sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben; mit Bezug auf die Berechnung sei noch mitgetheilt, dass sowohl beim Tri- als auch beim Diacetin immer nur eine Acetylgruppe als Concentration in Rechung gestellt wurde und dass, um den Einfluss etwaiger Molekülassociationen auszuschliessen, in Verdünnungen gearbeitet wurde, welche sich den Gasconcentrationen nähern.

Monoacetin.

Tabelle I.

Temperatur 25°.

a = 167,20 Ccm. $Ba(OH)_2$ 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $Ba(OH)_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
0	47,65	0	—
12	53,03	5,38	0,001167
30	58,05	10,40	0,000929
60	67,65	20,00	0,000922
75	73,20 (?)	25,55	0,000960 (?)
108	81,85	34,20	0,000920
132	88,30	40,65	0,000916

Tabelle II.

Temperatur 25°.

a = 55,71 Ccm. $Ba(OH)_2$. 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $Ba(OH)_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
0	47,65	0	—
6	48,50	0,85	0,001112
18	49,70	2,05	0,000905
27	50,70	3,05	0,000906
39	52,29 (?)	4,55	0,000949 (?)
51	53,20	5,55	0,000894

Diacetin.

Tabelle III.

Temperatur 25°.

$a = 44{,}93$ Ccm. $Ba(OH)_2$ 0,01-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $Ba(OH)_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
0	23,83	0	—
7	25,30	1,47	0,002064
12	26,20	2,37	0,001961
18	27,20	3,37	0,001881
25	28,45	4,62	0,001884
33	29,70	5,87	0,001842
54	32,95	9,12	0,001825
65	35,35	11,52	0,001830
80	36,80	12,97	0,001849

Tabelle IV.

Temperatur 25°.

$a = 29{,}95$ Ccm. $Ba(OH)_2$ 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Minut.	Verbrauchte Ccm. $Ba(OH)_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
0	23,83	0	—
4	24,38	0,55	0,002012
8	24,90	1,07	0,001963
12	25,38	1,55	0,001924
20	26,35	2,52	0,001829
36	27,85 (?)	4,02	0,00177 (?)
60	30,52	6,69	0,001829
80	32,50	8,67	0,001855

Triacetin.

Tabelle V.

Temperatur 25°.

$a = 23{,}27$ Ccm. $Ba(OH)_2$ 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Minut.	Verbrauchet Ccm. $Ba(OH)_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
0	49,98	0	—
3	50,40	0,42	0,00264
6	50,90	0,92	0,00285
9	51,30	1,32	0,00281
13	51,60	1,62	0,00241
17	52,06	2,08	0,00239
21	52,40	2,42	0,00229
24	52,75	2,77	0,00229

Tabelle VI.

Temperatur 25°.

$a = 11{,}12$ Ccm. $Ba(OH)_2$ 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $Ba(OH)_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
0	47,65	0	—
3	47,76	0,21	0,00276
6	47,96	0,41	0,00278
9	48,14	0,59	0,00263
12	48,22	0,67 (?)	0,00225
18	48,60	1,05	0,00239
22	48,83	1,28	0,00241

Tabelle VII.

Lösung = 0,2-Normal Temperatur 40°

$a = 31{,}74$ Ccm. $Ba(OH)_2$ 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $Ba(OH)_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
0	47,80	0	—
12	54,66	6,86	0,00881
24	60,95	13,15	0,00968
36	66,74	18,94	0,01095
60	76,93	29,13	0,01808
84	86,46	38,66	—
120	97,78	49,98	—

Tabelle VIII.

Lösung = 0,1-Normal Temperatur 40°

$a = 15{,}87$ Ccm. $Ba(OH)_2$ 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $Ba(OH)_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
0	47,80	0	—
12	51,25	3,45	0,00887
30	55,82	9,02	0,01216
50	60,30	12,50	0,01346
75	65,13	17,33	—
108	70,78	22,58	—
118	72,30	24,50	—

Bei Betrachtung der Tabellen fällt sofort auf, dass die Geschwindigkeitsconstanten bei den Versuchen 1—6 langsam abnehmen, dass sie bei zusammengehörigen Versuchen in der concentrirteren Lösung immer um ein Geringes grösser sind. Tabelle III—VI zeigen in den letzten Beobachtungen eine langsame Zunahme von k, VII und VIII nur eine stetige Zunahme. Diese entsprechen schon früher mitgetheilten bei 40° angestellten Versuchen mit dem Unterschiede, dass jetzt bei der Berechnung statt drei nur eine Acetylgruppe als Concentration benutzt wurde. Die Zunahme hat ihren Grund sicherlich darin, dass man im weiteren Verlauf auch die aus dem Diacetin abgespaltene Acetylgruppe als Concentrationsänderung des Triacetins mitbestimmt. Da bei den ersten Messungen jeder Versuchsreihe die zur Titration gelangte Essigsäuremenge nur verhältnissmässig klein und daher kleine Ablesungsfehler grosse Abweichungen im Resultate zur Folge haben können, da sich aber ausserdem, wie es scheint, deutlich eine Anfangsbeschleunigung geltend macht, so musste von einer Extrapolation der Constante für die Zeit $t = 0$ abgesehen werden. Immerhin tritt aus den Versuchen die Thatsache zu Tage, dass die Verseifungsgeschwindigkeiten des Tri-, Di- und Monoacetins sich verhalten wie 3:2:1. Für praktische Zwecke wenigstens dürfte dieses Verhältniss genau genug sein und im gewissen Sinne wird hierdurch die Thatsache bestätigt, dass bei Katalyse der Ester derselben Säure mit verschiedenen Alkoholen durch verdünnte Säuren die Verseifungsgeschwindigkeiten nur wenig von einander abweichen, wenn man nämlich berücksichtigt, dass die Concentrationen der Acetylgruppen in den drei Acetinen sich ebenfalls verhalten wie 3 : 2 : 1. — Bildet man nun die Quotienten $\frac{_3k_2}{_2k_2} = \frac{3}{2} = 1{,}5 = n$ und $\frac{_3k_2}{_1k_2} = \frac{3}{1} = 3 = n_1$, setzt diese Werthe in die Gleichungen (c) und (d) ein und des Weiteren $e_3 = 1$, so erhält man folgende einfache Beziehungen:

$$z = 1 - u,$$

$$y = 1 + 2u - 3(\sqrt[3]{u})^2,$$

$$x = 1 - u - 3\sqrt[3]{u} + 3(\sqrt[3]{u})^2$$

und

$$x + y + z = 3 - 3\sqrt[3]{u}.$$

Giebt man nun nach einander u Werthe von 1 bis 0, so resultiren die in der folgenden Tabelle (S. 122) zusammengestellten Werthe, welche leicht gestatten, auch die jeweiligen Concentrationen des Diglycerids $= z - y$, des Monoglycerids $= y - z$ und des gebundenen Glycerins $= 1 - x$ zu finden. Auch diese sind der Tabelle eingefügt. Des Weiteren finden sich in Spalte 3 die Zeiten, welche unter Zugrundelegung einer Verseifungsgeschwindigkeit des Triglycerids von 0,05 nöthig wären, um Concentrationsabnahmen von 0,1, 0,2 u. s. w. zu erzielen. Hat die Verseifungsgeschwindigkeit einen anderen Werth, so hat man nur die gebrauchte Zeiteinheit passend zu verändern und das mit Hülfe der Tabelle, wie sogleich gezeigt werden soll, dargestellte Diagramm bleibt doch vollkommem gültig.

Zu den Zeiten t als Abscissen wurden die zugehörigen Werthe von z und $z + y + x$ als Ordinaten auf Millimeterpapier abgetragen, wobei $t = 1 = 1$ Mm. und $z = 1 = 200$ Mm. gesetzt wurde. Die so resultirenden Curven $OABC$ und $OMPS$ stellen vor: erstere die Concentration des Triglycerids, bezw. deren Abnahme, je nachdem man die Ordinaten von GER nach unten oder von OT nach oben rechnet, die zweite in ähnlicher Weise die gebundenen und freien Fettsäuren. Des Weiteren enthält das Diagramm die Concentrationen des Di- und Monoglycerids in den Curven GJ und GL, wobei die Ordinaten auch wieder von GER nach unten zunehmen sind. Während die Concentration des Triglycerids von 1—0 fällt, zeigen die des Di- und Monoglycerids jede ein Maximum, welche man erhält, wenn man die ersten Ableitungen von $z-y$, bezw. $y-z=0$ setzt. Diese Maxima finden statt bei Werthen von $u = 0{,}29629$, bezw. $u = 0{,}037037$ und ihre absolute Grösse ist in beiden Fällen annähernd $= 0{,}444$. In der Curve OER ist schliesslich noch die den im Di- und Monoglycerid vorkommenden Hydroxylgruppen äquivalente Menge KOH gegeben; dieselbe kann zur Berechnung der Acetylzahlen der glycerinfreien Reactionsprodukte bequem benutzt werden. Ihre Menge ist $= z + y - zx$ und auch ihr kommt, wie leicht zu ermitteln, ein Maximum zu bei einem Werthe von $u = 0{,}07549$.

Liegt nun ein theilweise gespaltenes Triglycerid zur Untersuchung vor und gelingt es, eines der Spaltungsprodukte darin

Tabelle IX.

Triglycerid			Diglycerid		Monoglycerid		Freie Fettsäuren	Gebundenes Glycerin
Abnahme der Concentration	Wirkliche Concentration	Zeit t für	Abnahme der Concentration	Wirkliche Concentration	Abnahme der Concentration	Wirkliche Concentration		
z	u	${}_3k_2 = 0{,}05$	y	$z-y$	x	$y-z$	$z+y+x = 3-3\sqrt[3]{u}$	$1-x$
0	1	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,9	9,15	0,00352	0,09648	0,00001	0,00351	0,10353	0,99999
0,2	0,8	19,38	0,01469	0,18531	0,00035	0,01434	0,21504	0,99965
0,3	0,7	31,98	0,03489	0,26511	0,00141	0,03348	0,33630	0,99859
0,4	0,6	44,37	0,06616	0,33384	0,00352	0,06264	0,46968	0,99647
0,5	0,5	60,20	0,11012	0,38988	0,00878	0,10134	0,61890	0,99122
0,55	0,45	69,36	0,13831	0,41169	0,01276	0,12555	0,70107	0,98724
0,60	0,40	79,58	0,17136	0,42864	0,01821	0,15295	0,78957	0,98179
0,65	0,35	91,18	0,21008	0,43992	0,02570	0,18428	0,88578	0,97430
0,70	0,30	104,56	0,25558	*0,44442*	0,03613	0,21945	0,99171	0,96387
0,75	0,25	120,40	0,30945	0,44055	0,05067	0,25878	1,11012	0,95933
0,80	0,20	139,78	0,37400	0,42600	0,07160	0,30240	1,24560	0,92840
0,85	0,15	164,78	0,45307	0,39693	0,10294	0,35013	1,40601	0,89706
0,88	0,12	184,26	0,51016	0,36984	0,13009	0,38007	1,52028	0,86991
0,90	0,10	200,00	0,55368	0,34632	0,15348	0,40020	1,60751	0,84652
0,92	0,08	219,38	0,60272	0,31728	0,18461	0,41811	1,70732	0,81539
0,95	0,05	260,20	0,69364	0,25736	0,25196	0,44168	1,89480	0,74804
0,96296	0,037037	286,26	0,74074	0,22222	0,29629	*0,44444*	2,00000	0,70371
0,97500	0,025	320,21	0,79350	0,18150	0,35430	0,43920	2,12280	0,64570
0,991	0,009	409,20	0,88820	0,1028	0,49677	0,39145	2,37597	0,50323
0,995	0,005	460,20	0,92228	0,07272	0,56972	0,35266	2,48700	0,43028
0,9995	0,0005	660,20	0,98210	0,01740	0,78028	0,20182	2,76189	0,21972
0,99995	0,00005	860,20	0,99603	0,00382	0,89397	0,10209	2,88998	0,10603
0,999995	0,000005	1060,20	0,99913	0,000863	0,94969	0,04964	2,94882	0,05031
0,9999995	0,0000005	1260,20	0,99981	0,000187	0,97638	0,02253	2,97618	0,02362

quantitativ zu bestimmen, so ist man nunmehr mit Hülfe obigen Diagramms im Stande, aueh die Mengen aller anderen anzugeben. Eine solche Isolirung und quantitative Bestimmung bietet nun meist grosse Schwierigkeiten und ist ziemlich zeitraubend. Folgende Ueberlegung führt nun unter Anwendung bekannter Methoden sehr leicht zu demselben Ziele. Die Menge der bei der Spaltung entstandenen freien Fettsäuren $z + y + x$ ist, wie oben gezeigt, auch $= 3 - 3 . \sqrt[3]{u}$, die Menge der gebundenen demnach $= 3 - (3 - 3 . \sqrt[3]{u}) = 3 . \sqrt[3]{u}$. Das Verhältniss der gebundenen zu den Gesammtfettsäuren $= \frac{3.\sqrt[3]{u}}{3} = \sqrt[3]{u}$ ist nun aber auch das Verhältniss der Aetherzahl a zur Verseifungszahl v, also $\sqrt[3]{u} = \frac{a}{v}$ und hiermit ist sowohl u als auch z, y und x als Functionen von u leicht zu berechnen. Es gewinnt hiermit das schon von Hübl bei Untersuchung der Wachse eingeführte Verhältniss von Säurezahl: Aetherzahl auch für Fette an Bedeutung, da sich ja dieses leicht auf oben stehendes umrechnen lässt. Gleichgültig bleibt es hierbei, ob man a und v auf die Gesammtreactionsprodukte oder auf die glycerinfreien Spaltungsprodukte, wie solche bei Fetten wohl meist vorliegen, anwendet. Ueber die Menge der letzteren kann man Folgendes in Erfahrung bringen.

Bezeichnet M das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren, so ist das Gewicht des Triglycerids $3\,M + 92 - 54 = 3\,M + 38$; und da dieses bei der vollständigen Hydrolyse wieder 3 Mol. Wasser aufnimmt, so beträgt das Gewicht alsdann $3\,M + 92$. Bei nur theilweiser Spaltung findet man das Gesammtgewicht, wenn man zum Gewicht des Triglycerids eine den abgespaltenen Fettsäuren äquivalente Wassermenge hinzuaddirt, also $3\,M + 38 + 18\,(z + y + x)$, da ja die Menge der freien Fettsäuren $z + y + x$ ist. Hierfür kann man auch schreiben $3\,M + 38 + 18\,(3 - 3 . \sqrt[3]{u})$. Handelt es sich nun um das Gewicht der glycerinfreien Reactionsprodukte, so muss hiervon das Gewicht des freigewordenen Glycerins in Abzug gebracht werden und das Gewicht derselben π ist allgemein

$$\pi = 3\,M + 38 + 18\,(3 - 3\sqrt[3]{u}) - 92\,[1 - u - 3\sqrt[3]{u} - 3(\sqrt[3]{u})^2]$$

oder vereinfacht:

$$\pi = 3\,M + 92\,u + 222\sqrt[3]{u} - 276\,(\sqrt[4]{u})^2$$

oder bequemer zur Berechnung:

$$\pi = 3\,M + 222\sqrt[3]{u} - 276\,(\sqrt[3]{u})^2 + 92\,(\sqrt[3]{u})^3.$$

Diese Menge enthält nun immer $3\,M$ Fettsäuren und $\sqrt[3]{u}$ ist wie oben zu setzen $= \frac{a}{v}$.

Die Aenderung von π bei allmählicher Spaltung ist insofern von besonderem Interesse, als man dadurch ein Urtheil erhält sowohl über die bei demselben Triglycerid möglichen Schwankungen der Verseifungszahl, als auch über den Gehalt an Fettsäuren und Glycerin in theilweise gespaltenen Triglyceriden. In folgender Weise wurde diese Aenderung von π graphisch dargestellt. Die in der Tafel gezeichnete Curve $OMPS$ für $z + y + x$ wurde so transformirt, dass alle Ordinaten im Verhältniss $\frac{600}{270}$ verkürzt und der Anfangspunkt O nach o verlegt wurde; es entstand so die Curve $omps$, welche, wenn man $o = 3\,M + 38$ rechnet, die Gewichtsänderung der Gesammtreactionsprodukte vorstellt, und zwar beträgt je ein Gramm Zunahme 5 Mm. Trägt man nun auf den Ordinaten Stücke nach unten ab, entsprechend dem frei gewordenen Glycerin $= 92\,.\,x$, so resultirt die Curve $ogeh$, die Aenderung von π vorstellend und in $3\,M$, 19 Cm. unterhalb o, endigend. Auch diese zeigt ein Maximum bei $u = 0{,}1743$; die Zunahme beträgt dann ungefähr 16 Grm. Die Verseifungszahl wird mit $\frac{168300}{3\,M + 38}$ beginnend bis $\frac{168300}{3\,M + 54}$ fallen, $\frac{a}{v}$ ist dann 0,55767, wird dann langsam zunehmen, um bei e, wenn $u = 0{,}0127$ oder $\frac{a}{v} = 0{,}45$ ist, wieder $= \frac{168300}{3\,M + 38}$ zu sein und schliesslich mit $\frac{168300}{3\,M}$ zu endigen. Der Fettsäuregehalt zeigt einen ähnlichen Verlauf, in e ist er gleich dem des Triglycerids, während der Glyceringehalt von $\frac{9200}{3\,M + 38}$ zu $\frac{84}{3\,M + 54}$ in g, zu $\frac{50{,}5}{3\,M + 38}$ in e und weiter langsam abnimmt. Derselbe ist durch die Curve

duv, deren Ordinaten $= 92(1 - x)$ in Bezug auf ab sind, gegeben (1 Grm. = 5 Mm.). Zur genauen procentischen Berechnung ist das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren erwünscht, und dieses lässt sich wie folgt berechnen:

Wie leicht ersichtlich, ist $\pi . v = 168300$ oder

$$3M + 92u + 222\sqrt[3]{u} - 276\,(\sqrt[3]{u})^2 = \frac{168300}{v}$$

und

$$M = \frac{1}{3}\left\{\frac{168300}{v} - 92u - 222\sqrt[3]{u} + 276\,(\sqrt[3]{u})^2\right\}.$$

Mit Hülfe des so berechneten M ergiebt sich nun der Fettsäuregehalt:

$$f = \frac{300 . M}{3M + 92u + 222\sqrt[3]{u} - 276\,(\sqrt[3]{u})^2}$$

und der Glyceringehalt:

$$g = \frac{9200\,(u + 3 . \sqrt[3]{u} - 3\,(\sqrt[3]{u})^2}{3M + 92u + 222\sqrt[3]{u} - 276\,(\sqrt[3]{u})^2}.$$

Handelt es sich um praktische Untersuchungen, bei denen man ein bekanntes mittleres Molekulargewicht zu Grunde legen kann, so giebt ein für dieses gezeichnetes Diagramm in dem Verhältniss $\frac{a}{v}$ direct die gesuchten f und g.

Die Richtigkeit dieser Erörterungen lässt sich nun leicht an der Hand der schon mitgetheilten Versuche controliren. Da die in Tabelle I—VI mitgetheilten Versuche sich über nur sehr kleine Reactionsverläufe erstrecken und ausserdem noch nicht aufgeklärte Anomalien zeigen, so beschränkte ich mich vorläufig, die Rechnung auf die Resultate in VII und VIII anzuwenden. Man bildet zunächst $\frac{x}{a}$, dann $3 - \frac{x}{a}$ und da der so erhaltene Werth $= 3 . \sqrt[3]{u}$, so lässt sich u leicht finden. Aus diesen nun berechnet man ${}_3k_2$ aus ${}_3k_2 = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{1}{u}$.

Tabelle VII lieferte so die Werthe:
0,0689, 0,0681, 0,0671, 0,0658, 0,0680 und 0,0626.

Tabelle VIII dagegen:
0,0817, 0,0912, 0,0793, 0,0784, 0,0775 und 0,0797.

Woher die Abweichung zwischen VII und VIII kommt, ist mir im Augenblick nicht erklärlich. Die Constanz von ${}_3k_2$ in beiden Reihen ist im Uebrigen wohl so gut, als man mit Berücksichtigung der nur annähernd bestimmten Verhältnisse $\frac{{}_3k_2}{{}_2k_2}$ und $\frac{{}_3k_2}{{}_1k_2}$ hätte erwarten können. Es wäre nun an erster Stelle eine genauere Bestimmung von ${}_3k_2$ auszuführen, desgleichen von ${}_2k_2$; hierbei muss man berücksichtigen, dass in diesem Falle die Menge der freien Fettsäuren nur

$$z + y = 2 + u - 3(\sqrt[3]{u})^2,$$

dass $\frac{2-(z+y)}{2} = \frac{a}{v}$ und dass z, y und u hierbei eine andere, aber sofort einleuchtende Bedeutung haben.

Aus den so erhaltenen ${}_3k_2$ und ${}_2k_2$ ergeben sich genauere Werthe von n und n_1, z, y und x und eine andere Function von u für $\frac{a}{v}$, welche ihrerseits wieder für die Berechnung von ${}_3k_2$ und ${}_2k_2$ dienen könnte. Doch glaube ich, dass die verschiedenen Störungen bei dem gewöhnlichen Reactionsverlauf leicht grössere Fehler verursachen als kleine Abweichungen in den Verhältnissen n und n_1.

Im Anschluss hieran möchte ich einige Erörterungen mittheilen, welche der Anwendung obiger Verhältnisse auf die Spaltung der Fette im Allgemeinen, wie ich solche zuerst beabsichtigte, einige Beschränkungen auferlegen. Dazu war zunächst die Frage zu beantworten: In welcher Weise verlaufen Reactionen in heterogenen Systemen? da es doch sicherlich nicht zulässig, die für homogene Systeme entwickelten Verhältnisse einfach auf jene zu übertragen. Von den wenigen Untersuchungen, welche sich mit dieser Frage beschäftigen, soweit es nicht mischbare Flüssigkeiten angeht, waren mir nur die von Löwenherz[1]) bekannt, betreffend die Katalyse von Dichloressigsäureäthyl-, Trichloressigsäureäthyl- und Benzoësäuremethylester durch $^1/_{10}$ N.-Salzsäure. „Bei Ausführung der Versuche wurde so viel Ester mit der verdünnten Säure gemischt, dass nach Beendigung der Operation sich noch ein Theil davon ungelöst am Boden befand und die Constanten wurden, da die Concentration während der ganzen Verseifung dieselbe

[1]) Löwenherz, Ztschr. f. phys. Chem. **15**, [3] 389.

bleibt, nach der Formel $k = \frac{x}{t \cdot C}$ berechnet, in welcher C die constant bleibende Concentration des Esters, d. h. die Löslichkeit, x die verseifte Estermenge und t die Zeit bedeutet."

Durch Uebertragung dieser Verhältnisse auf das System Triglycerid (Fett) — verdünnte Säure (Wasser) — würde man, wenn die C_3, C_2, C_1 die constant bleibenden Concentrationen des Tri-, Di- und Monoglycerids bezeichnen, zunächst zu folgender Gleichung kommen: ${}_3k_2 = \frac{z}{t \cdot C_3}$. Nach kurzer Zeit nun würde, da die Di- und Monoglyceride höherer Fettsäuren sicherlich in Wasser auch nur sehr schwer löslich sind, dieses auch in Bezug auf jene gesättigt sein, und wir erhalten des Weiteren die beiden Gleichungen ${}_2k_2 = \frac{y}{t \cdot C_2}$ und ${}_1k_2 = \frac{x}{t \cdot C_1}$.

Diese drei Gleichungen nun besagen nichts anderes als: die Spaltung erfolgt proportional der Zeit und zwar direct in Fettsäure und Glycerin. Bezeichnet nun C die Concentration des Fettes und K die mittlere Verseifungsgeschwindigkeit desselben, so kann man einfach schreiben:

$$K = \frac{x_1}{t \cdot C}$$

wenn x_1 die Concentrationsabnahme des Fettes ist.

Da nun praktisch erwiesen, dass beim Kochen der Fette mit verdünnten Säuren die Spaltung nicht proportional der Zeit verläuft, da ich früher gezeigt, dass in fast allen zersetzten Fetten Glyceride vorkommen, deren Fettsäuregehalt niedriger ist als das Triglycerid verlangt, da in obiger Gleichung bei endlichen kleinen Werthen von t x_1 nur dann endliche Werthe annehmen, wenn K sehr gross, C ist nämlich sehr klein, praktisch wohl = Null, da K erfahrungsgemäss nun aber nur klein, so bleibt nichts anderes übrig, als den Reactionsverlauf als nicht allein im Wasser stattfindend anzunehmen. Fette und Fettsäuren nehmen beim Waschen mit Wasser nicht unbeträchtliche Mengen davon auf; bei längerem mässigen Erwärmen, besser aber beim Hindurchleiten eines kräftigen Luftstromes scheidet sich dieses Wasser häufig in Form deutlicher Tröpfchen wieder ab. Dass solches Wasser, in Fettsäuren wenigstens, in Lösung war, beweist die Thatsache, dass der Erstarrungspunkt gewaschener Fettsäuren durch Filtration durch

getrocknete Filter, wobei ein Verlust flächtiger Fettsäuren sicherlich ausgeschlossen ist, also durch Wasserentziehung steigt. (Diesen Thatsachen wird bei den heute meist üblichen Methoden der Erstarrungspunktbestimmung der Fettsäuren bei Handelsanalysen oder lieber bei Darstellung der Fettsäuren keine Rechnung getragen.) Es ist somit auch erlaubt, anzunehmen, dass das Fett bei geeigneter inniger Mischung (durch Kochen und Rühren) sich mit Wasser sättigt, dass die Concentration w desselben im Fett constant erhalten wird während des Reactionsverlaufs, und dass dann die Hauptreaction bei nur kleinen ${}_3k_2$ im Fett selbst verläuft, dessen Concentration dann sehr gross ist. Da w, wenn auch numerisch vielleicht nur klein, doch constant ist, so ist das Verhältniss $z:y:x$ unabhängig von w und die Reaction verläuft in der oben ausführlicher beschriebenen Weise, monomolekular und vollständig, da eines der Spaltungsprodukte, das Glycerin, sofort vom Wasser aufgenommen wird. Würde man Palmitinsäure-Cetylester oder Palmitinsäure-Myricylester mit Säuren kochen, so würde die Spaltung sicherlich nur bis zu einem Gleichgewichtszustande fortschreiten. Dasselbe wird sicherlich auch eintreten, wenn beide Spaltungsprodukte wasserlöslich sind, wie beim Triacetin, doch wird dieses bei der grossen Verschiedenheit von Essigsäure und Salzsäure in der Nähe der vollkommenen Spaltung liegen.

Viele Handelsfette haben bei ihrer Gewinnung eine Behandlung mit Wasser, auch wohl mit Säuren erfahren, und erklärt dies das Auftreten niederer Glyceride in denselben.

Ganz allgemein wird sich eine Reaction in einem heterogenen System darstellen lassen durch so viel Gleichungen oder Gruppen von Gleichungen, als Phasen vorhanden sind; die Einzelreactionen, obgleich abhängig von einander, können sehr verschieden verlaufen und sind bedingt in der Hauptsache durch die gegenseitigen Löslichkeiten der dabei in Betracht kommenden Stoffe, des Weiteren aber durch Lösungs- und Diffusionsgeschwindigkeiten.

Das Gewicht der Einzelreaction zum Gesammtreactionsverlauf ist von Fall zu Fall festzustellen; keinen Falls genügt es, den Verlauf in nur einer Phase messend zu verfolgen; die

vollständige Beschreibung dürfte in den meisten Fällen kaum ausführbar sein.[1])

Von den beiden, bei dem System Fett—Wasser möglichen Reactionen, sofern es sich um Reactionen in möglichst innigen Gemischen handelt, wie sie bei der technischen Spaltung der Fette angewendet werden, kommt nur die monomolekular in oben beschriebener Weise im Fett selbst verlaufende in Betracht, während die proportional der Zeit im Wasser verlaufende Spaltung von untergeordneter Bedeutung ist. Handelt es sich aber um die sehr langsam verlaufende freiwillige Spaltung, so kann von inniger Mischung und von Constantsein der Wasserconcentration keine Rede sein; ausserdem treten feste und halbfeste Phasen auf, welche den Reactionsverlauf sehr compliciren. Auf alle Fälle aber ist es sicher, dass der Reactionsverlauf sich nicht allein proportional der Zeit vollzieht.

Ich behalte mir vor, die aus dem Verhältniss Aetherzahl: Verseifungszahl berechneten Werthe von M, f und g mit solchen zu vergleichen, welche auf einwandfreiem Wege erhalten worden sind. Einen solchen möchte ich im Folgenden noch mittheilen.

[1]) Ostwald sagt in der kürzlich erschienenen Lieferung seines Lehrb. d. allgem. Chemie **2**, [2] 281 Folgendes: „Heterogene Gebilde. In Gebilden, in denen eine Trennungsfläche zwischen verschiedenen Theilen vorhanden ist, kann der Vorgang nur an der Trennungsfläche stattfinden, und erfolgt proportional deren Ausdehnung, während im Uebrigen das allgemeine Massenwirkungsgesetz gültig ist, nach welchem die Reactionsgeschwindigkeit der wirksamen Menge proportional ist."

Diese Auffassung ist für das System Fett—Wasser sicherlich nicht zulässig und im Allgemeinen nur dann von Gültigkeit, wenn die aus der einen Phase in die andere diffundirenden Moleküle schon nach Zurücklegung einer unendlich kleinen Strecke an der Reaction Theil nehmen, d. h. wenn die Reactionsgeschwindigkeit in Bezug auf die Diffusionsgeschwindigkeit sehr gross ist; in dem umgekehrten Falle würden die Moleküle vielleicht die andere Phase schon vollkommen durchlaufen haben, ehe sie in Reaction treten; man würde in diesem Falle einen Reactionsverlauf in der Phase selbst zu verzeichnen haben. Da die diffundirte Menge dem Querschnitt annähernd also der Oberfläche proportional ist, so wird auch nur diese Menge als wirksam zu betrachten sein, und die in einem Zeitelement erfolgte Umsetzung wird hauptsächlich von ihr, des Weiteren aber von der Art der reagirenden Stoffe und der Temperatur abhängen.

I. Bestimmung von *a*, *v* und *f*.

5 Grm. Fett werden mit neutralem Alkohol bis zur Siedehitze erwärmt, und dann wird durch Titration mit $^1/_2$ norm. alkoholischer Kalilauge die Säurezahl bestimmt. Nach Hinzufügen eines Ueberschusses, Kochen und Zurücktitriren mit $^1/_2$ norm. Salzsäure ergiebt sich die Aetherzahl *a*. Nun verjagt man den Alkohol, nimmt die Seife mit warmem Wasser auf, zersetzt die Seifenlösung durch verdünnte Säure und entzieht dem Produkt die freien Fettsäuren durch ein Gemisch von Aether-Petroleumäther. Der letztere allein genügt nicht, da häufig in den Fetten geringe Mengen hierin unlöslicher Stoffe, vielleicht Oxysäuren, vorkommen. Durch Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes bei 100°—105°, wenn nöthig im Wasserstoffstrome, erhält man das Gewicht der Gesammtfettsäuren in 5 Grm., oder mit 20 multiplicirt diese direct in Procenten, diese seien *f*.

Durch Titration der abgeschiedenen Fettsäuren mit der zuerst gebrauchten Kalilauge kann man sich über die Grösse eines etwaigen Verlustes Rechenschaft geben.

II. Bestimmung von *g*.

Die directe Bestimmung des Glycerins ist meist sehr zeitraubend und nicht vollkommen zuverlässig. Auch die Acetin- und Oxydationsmethoden, deren Richtigkeit bisher nur dadurch erwiesen ist, dass man die damit erzielten Resultate mit denen verglich, welche sich nach der mehrfach erwähnten, aber vollkommen unzulässigen Formel von Benedict ergaben, sind zeitraubend und für unreine Glycerine nicht einwandfrei. Es blieb daher nur eine Weise von Berechnung übrig, welche sich auf Grund folgender Ueberlegung ergiebt. Zieht man vom Gewichte eines Tri-, Di- oder Monoglycerides das Gewicht der Fettsäuren ab, so bleiben Reste, denen die folgenden Zusammensetzungen zukommen: C_3H_2, C_3H_3OH und $C_3H_4(OH)_2$. Um von dem Gewichte dieser zum Glycerin zu gelangen, hat man nur 3, 2, bezw. 1 Mol. Wasser hinzuzuaddiren. Allgemein muss man also zur Differenz zwischen Fett- und Fettsäuregewicht eine den gebundenen Fettsäuren äquivalente

Wassermenge hinzufügen. Unter Beibehaltung der eingeführten Bezeichnungen ist folgende Formel leicht verständlich:

$$g = 100 - f + \frac{100 \,.\, a \,.\, 18}{1000 \,.\, 56{,}1}$$

oder

$$g = 100 - f + 0{,}032085\, a.$$

Die Genauigkeit von g hängt somit nur von zwei mit grosser Schärfe zu ermittelnden Factoren ab; durch einen Gehalt an unverseifbaren Stoffen, falls dieselben ätherlöslich sind, wird dieselbe nicht beeinflusst, wohl würde solches der Fall sein mit wasserlöslichen Stoffen, doch diese kommen in meist mehrfach gewaschenen Handelsfetten kaum vor; ein Gehalt an Wachs würde dieselbe allerdings unbrauchbar machen. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass diese Methode der Glycerinbestimmung vollkommen unabhäng ist von der Art des Glycerins, sofern dasselbe nur wasserlöslich, und dass man sie auch benutzen kann, um sich von dem Vorkommen von Butan, bezw. Pentantriol in Fetten zu überzeugen.

Zum Schluss auch an dieser Stelle Herrn F. Sieverdink meinen verbindlichsten Dank.

Gonda, 1897/98.

Ueber eine Synthese und die Constitution des Isoprens;

von

W. Euler.

Von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der molekularen Formel C_5H_8 ist wohl derjenige von besonderem Interesse, welcher schon seit einer langen Reihe von Jahren unter dem Namen Isopren bekannt ist und seine Bedeutung in erster Linie den nahen Beziehungen verdankt, in denen er zu der wichtigen Körperklasse der Terpene steht. Dieser innige Zusammenhang ergiebt sich sehr deutlich einerseits aus der gewöhnlichen Entstehungsweise des genannten Kohlenwasserstoffs, andererseits auch aus der Eigenschaft desselben, sehr leicht durch Polymerisation in höher molekulare Verbindungen über-

zugehen, von denen der durch Condensation zweier Moleküle entstandene Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$ in seiner Constitution zur Zeit sicher als mit dem Dipenten identisch erkannt ist, während die gleichzeitig gebildeten noch höheren Polymerisationsprodukte Polyterpene der allgemeinen Formel $(C_5H_8)_x$, wobei x mindestens den Werth 3 besitzt, zu sein scheinen.

So war zuerst im Jahre 1860 — nachdem allerdings schon einige Zeit zuvor von verschiedenen Forschern, wie Gregory[1]), Himly[2]) und Bouchardat[3]) beobachtet worden, dass bei der trocknen Destillation des Kautschuks mehrere Kohlenwasserstoffe entstanden, indem neben höhersiedenden Antheilen eine ziemlich niedrigsiedende Fraction überging, ohne dass dieselben indessen bezüglich der letzteren zu sicheren und übereinstimmenden Resultaten gelangen konnten — es Williams[4]) gelungen, bei sorgfältiger Untersuchung der Destillationsprodukte des Kautschuks, sowie der Guttapercha aus der niedrigstsiedenden Portion nach wiederholter Rectification über Natrium einen Kohlenwasserstoff vom Siedep. 37°—38° zu erhalten, den er als Isopren bezeichnete. Die von ihm ausgeführten Elementaranalysen und Dampfdichtebestimmungen führten zu der Molekularformel C_5H_8. Zugleich beobachtete er die eigenthümliche Erscheinung, dass das Isopren, das an und für sich eine leichtbewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit darstellt, bei mehrmonatlichem Aufbewahren in einer nur theilweise gefüllten Flasche seine Dünnflüssigkeit verlor und stark bleichende Eigenschaften erlangte. Beim Versuche, dasselbe zu destilliren, ging etwas unverändertes Isopren über, während der Retorteninhalt plötzlich zu einer weissen, elastischen Masse erstarrte, deren Analyse die empirische Formel $C_{10}H_{16}O$ ergab. Da die Verbindung nicht unzersetzt flüchtig, und mit anderen Körpern ein Produkt, aus dem man einen Schluss hätte ziehen können, nicht zu erhalten war, konnte das Molekulargewicht nicht bestimmt

---

[1]) Ann. Chem. 16, 61.

[2]) Ann. Chem. 27, 40; Berzelius' Jahresbericht 16, 338.

[3]) Journ. de Pharmacie [2] 23, 454; Ann. Chem. 27, 30; Berzelius' Jahresbericht 18, 509.

[4]) Phil. Transactions 1860. 241; Phil. Mag. [2] 21, 463; Chem News Nr. 45. 2, 206; Jahresbericht 1860 495; dies. Journ. 83, 188, 500.

werden. Er gelangte indessen bezüglich des Isoprens zu keinem weiteren positiven Resultate, als dem ganz richtigen Schlusse, dass die bei Destillation des Kautschuks erhaltenen Kohlenwasserstoffe in einfachen Beziehungen der Polymerie zu dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff, dem Kautschuk, ständen.

Geraume Zeit später, etwa Mitte der siebziger Jahre, nahm Bouchardat[1]) das Studium der Destillationsprodukte des Kautschuks wieder auf und beschäftigte sich hauptsächlich mit der genaueren Untersuchung des Isoprens, von welchem er aus 5 Kgrm. Parakautschuk letzter Ernte — andere Sorten und solche älteren Datums lieferten bei der Destillation nicht immer die gleichen Produkte — nach zahlreichen Rectificationen neben reichlichen Ausbeuten an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen ungefähr 250 Grm. vom Siedep. 38° erhalten hatte. Er fand vor allem die bemerkenswerthe Thatsache, dass Isopren bei zehnstündigem Erhitzen in mit Kohlensäure gefüllten Röhren auf 280°—290° sich neben noch höher siedenden Produkten zu einem bei 176°—181° siedenden Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$ polymerisirte, welcher in allen seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffen der Terpentinölgruppe zeigte, an der Luft rasch Sauerstoff absorbirte und durch Addition von 1 und 2 Mol. Chlorwasserstoff ein Mono-, bezw. Dichlorhydrat bildete, welches letztere ein krystallinisches Produkt vom Schmelzp. 49,5° darstellte.

Das gelegentlich einer etwas späteren Untersuchung[2]) von demselben Forscher beobachtete ganz analoge Verhalten des von Reboul[3]) seiner Zeit aus Amylenbromid gewonnenen, dem Isopren isomeren Valerylens, bei welchem er durch Erhitzen in mit Kohlensäure gefüllten Röhren auf höhere Temperatur eine gleiche Umwandlung in ein Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Siedep. 180° wahrgenommen hatte, veranlasste ihn dann zu einem eingehenderen Studium der durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf das Isopren erhaltenen Reactionsprodukte und einem Vergleiche derselben mit den entsprechenden von dem

[1]) Compt. rend. **80**, 1446; Bull. soc. chim. [2] **24**, 108; Ber. **8**, 904; Jahresbericht 1875, 389 u. 1157.

[2]) Compt. rend. **87**, 654: Bull. soc. chim. **33**, 24.

[3]) Ann. Chem. **131**, 238.

Valerylen gebildeten Verbindungen, deren auffallende Aehnlichkeit er betont, indem er am Schlusse einer diesbezüglichen Abhandlung[1]) sagt: „En résumé, l'isoprène se comporte, vis-à-vis des hydracides, comme le valérylène, et fixe, comme ce dernier, une ou deux molécules d'acide, en donnant des composés identiques ou isomeriques, mais des propriétés très voisines; seulement l'isoprène fournit, avec les acides dissous, un polymère élastique, réaction que je n'ai pu réaliser avec le valérylène". Er hatte nämlich gefunden, dass die Reaction bei Einwirkung von wässriger, bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure auf Isopren in etwas anderer Weise verläuft, als bei Behandlung mit trocknem Salzsäuregas, wobei sich unter Einhaltung gewisser Bedingungen ausschliesslich ein Monochlorhydrat bildete, welches mit feuchtem Silberoxyd einen Alkohol lieferte und noch 1 Mol. Brom zu addiren vermochte, während im ersteren Falle neben Bildung eines Mono- und Dichlorhydrates eine weisse, elastische, dem natürlichen Kautschuk in allen ihren Eigenschaften durchaus ähnliche Masse in beträchtlicher Menge entstand.

Was indessen die Constitution des Isoprens betrifft, so waren alle seine in dieser Richtung angestellten Versuche von keinem Erfolge gekrönt.

Nicht viel mehr Licht verbreiteten über die bis dahin noch ganz unsicheren Constitutionsverhältnisse des Isoprens die wenige Jahre später von Tilden[2]) in diesem Sinne ausgeführten Arbeiten, wennschon derselbe in seinen vergleichenden Betrachtungen über die verschiedenen Möglichkeiten der Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen der Formel C_5H_8 mit offener Kette bereits zu ganz richtigen Schlussfolgerungen bezüglich der molekularen Structur des Isoprens gelangte, indem er es als wahrscheinlich hinstellte, dass demselben die Constitution eines Kohlenwasserstoffes der Formel: $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ zukäme, den er als β-Methylcrotonylen bezeichnete.

Zu einer experimentellen Beweisführung dieser Behauptung gelangte er indessen nicht und constatirte nur die Thatsache,

---

[1]) Compt. rend. 89, 1117.

[2]) Chem. News 46, 129; Jahresbericht 1882, 405.

dass Isopren zum Unterschiede von dem bereits erwähnten isomeren Valerylen, welches nach Kutscheroff[1]) bei Behandlung mit Quecksilberbromid und Wasser ein Keton, $C_5H_{10}O$, liefert, unter den entsprechend eingehaltenen Bedingungen eine solche Umwandlung nicht zeigt. Ferner gelang es ihm unter Anwendung gewisser Vorsichtsmassregeln durch Anlagerung von Brom an Isopren, dessen Siedepunkt er übrigens bei 34°—35°, also 3° niedriger als Williams, fand, ein Tetrabromid zu erhalten, das bei —18° noch flüssig blieb und sich nicht unzersetzt destilliren liess. Vor allem aber beobachtete[2]) er die interessante Thatsache, dass beim Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch rothglühende Eisenröhren eine theilweise Depolymerisation zu Isopren stattfindet, welcher Process gewissermassen als die Umkehrung des von Bouchardat seiner Zeit wahrgenommenen Polymerisationsvorganges anzusehen ist.

Die zweifellos nahen Beziehungen, in welchen das Isopren zu gewissen Terpenen steht, hat auch Wallach[3]), als er seine umfangreichen und werthvollen Arbeiten über die Terpene begann, studirt und dabei die von Bouchardat und Tilden in diesem Sinne gemachten Beobachtungen vollkommen bestätigt gefunden, die er noch dahin vervollständigte, dass er die Identität des bei der Polymerisation des Isoprens gebildeten Terpens der Formel $C_{10}H_{16}$ mit dem Cinen durch das aus beiden erhaltene, bei 125°—126° schmelzende Tetrabromid, sowie durch das charakteristische Dihydrochlorid vom Schmelzpunkt 50° feststellte.

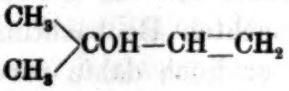
Zugleich machte er aber darauf aufmerksam, dass, wenn auch die molekulare Structur des Isoprens ermittelt sein würde, man von dieser Rückschlüsse auf die Constitution der Terpene nicht ohne weiteres ziehen dürfe, wie Tilden es versuchte, da bei höherer Temperatur leicht Atomverschiebungen einträten, wie er ja bereits nachgewiesen habe, dass verschieden constituirte Terpene durch Erhitzung in ein und dieselbe Modification, welcher auch das aus dem Isopren erhaltene als Diisopren bezeichnete Terpen angehöre, übergingen.

---

[1]) Ber. **14**, 1510; Jahresbericht 1881, 346.
[2]) Chem. Soc. **45**, 410.
[3]) Ann. Chem. **227**, 292.

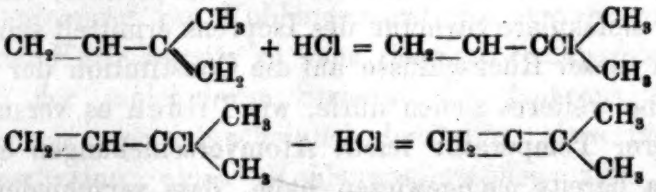
Gelegentlich seiner Versuche[1]), durch Polymerisation des Isoprens zu Sesquiterpenen der Formel $C_{15}H_{24}$ zu gelangen, machte Wallach in Uebereinstimmung mit der schon von Williams gefundenen Thatsache die Beobachtung, dass Isopren schon bei längerem Stehen am Lichte in zugeschmolzenen Röhren sich direct zu einer zähen, kautschukartigen Masse polymerisirt, die beim Liegen an der Luft mehr oder weniger erhärtet.

Sehr bemerkenswerth ist eine in jener Zeit veröffentlichte Arbeit von Gadziatzky[2]), die eigentlich zum ersten Male einige zuverlässige Andeutungen und Winke über die Constitution des Isoprens zu geben vermochte, zum mindesten berechtigte Schlüsse auf die Kohlenstoffverkettung in seinem Moleküle ziehen liess. Derselbe erhielt aus dem Monochlorhydrat des Isoprens einen bei 98°—99° siedenden Alkohol, dessen Siedepunkt seiner Zeit Bouchardat als bei 120°—130° liegend angegeben hatte; der bei einer mit ihm vorgenommenen Veresterung beobachtete Verlauf liess auf die tertiäre Natur desselben schliessen, so dass ihm die Constitution:



zuzuertheilen war, er demnach als ein Dimethylvinylcarbinol aufgefasst werden musste.

Bald darauf fand Gadzjacki[3]), dass Isopren beim Erhitzen mit schwacher alkoholischer Chlorwasserstoffsäure sich zu dem unsymmetrischen Dimethylallen isomerisire, welchen Vorgang er durch das Schema:



ausdrücken zu dürfen glaubte, und studirte ferner die Reaction der Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure aus Kondakow's[4])

---

[1]) Ann. Chem. 238, 88.

[2]) Bull. [2] 47, 168; Jahresbericht 1887, 700.

[3]) Journ. d. russ. chem. Ges. 20, I. 706; Centr. 1889, 780; Jahresberichte 1889, 707.

[4]) Jahresbericht 1888. 934.

Chloramylen $CH_2—CHCl—C\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}$, um zu zeigen, dass Isopren nichts anderes als Isopropenyläthylen, $CH_2=CH—C\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}$ sei, welche Arbeit er indessen nicht im gewünschten Sinne zum Abschluss gebracht zu haben scheint.

Ein Jahr später erhielt Kondakow[1]) bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf β-Dimethylallen $CH_2=C=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ bei 0° ein Monochlorhydrat C_5H_9Cl, welches mit feuchtem Silberoxyd, sowie auch schon in Berührung mit Wasser nach mehrstündigem Stehen einen ungesättigten, bei 97°—100° siedenden Alkohol lieferte, den er für identisch mit dem von Gadziatzky dargestellten, bereits oben erwähnten Isoprenalkohol hielt, indem nach seiner Ansicht dem bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an Dimethylallen entstandenen Hauptprodukt die der Formel $CH_2=CH—CCl(CH_3)_2$ entsprechende Zusammensetzung zukommt. Bei dem Versuche, aus diesem Monochlorid durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 150°—170° durch Entziehung von Salzsäure zum Isopren zu gelangen, will er eine kleine Menge des letzteren erhalten haben. Durch Anlagerung eines Moleküles Chlorwasserstoff und Ueberführung des Chlorides mittelst Wassers an den entsprechenden Alkohol bekam er dann ein Produkt, welches mit dem aus Dimethylallen in analoger Weise dargestellten im Geruch vollkommen übereinstimmte.

Während alle bis dahin[2]) aus dem Isopren gewonnenen Additionsprodukte ausnahmslos in ihrem physikalischen Verhalten wenig scharf charakterisirte, beim Destilliren mehr oder weniger zersetzliche Flüssigkeiten darstellten, war es im Jahre 1895 Mokiewsky[3]) gelungen, durch Einwirkung von

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 21, I. 36; Centr. 1890, 311.

[2]) Wenn man davon absieht, dass Wallach seiner Zeit (Ann. Chem. 241, 314) aus Isopren mit N_2O_4 eine krystallisirte Verbindung erhalten hatte, von der er aus Mangel an Material nicht feststellen konnte, ob es ein Additionsprodukt des Isoprens selbst oder eine Verunreinigung desselben darstellte.

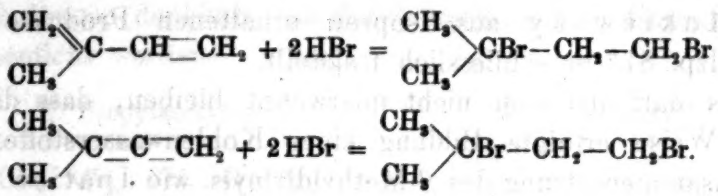
[3]) Journ. d. russ. chem. Ges. 27, 516; Chemiker-Zeit. 1895. Nr. 101.

unterchloriger Säure auf Isopren einen krystallinischen, bei 81° schmelzenden Körper der empirischen Formel $C_5H_{10}O_2Cl_2$ zu erhalten. Da er neben dieser festen Verbindung, die als das Produkt der Addition zweier Moleküle unterchloriger Säure an 1 Mol. eines Kohlenwasserstoffes C_5H_8 zu betrachten ist, einen flüssigen, bei 141° siedenden Körper erhalten hatte, der bei der Analyse die Zusammensetzung $C_5H_{11}OCl$ ergab und mit Alkali Trimethyläthylenoxyd sowie ein Glykol lieferte, zog er den Schluss, dass das beim Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch glühende Röhren gewonnene Isopren — auf diesem Wege war das Ausgangsmaterial dargestellt worden — aus einem Gemenge von Trimethyläthylen $(CH_3)_2=C=CHCH_3$ und einem Kohlenwasserstoffe C_5H_8, welch' letzterer bei weitem die Hauptmenge ausmacht, bestehen müsse.

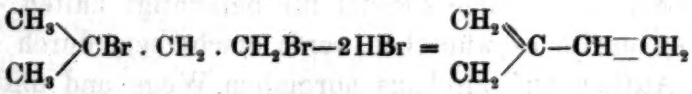
Dass auch das bei der Destillation des Kautschuks gewonnene Isopren ein derartiges Gemenge darstellt, haben in allerneuester Zeit Ipatiew und Wittorf[1]) gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Constitution des Isoprens dargethan. Dieselben erhielten nach vorsichtigem Zusatz einer essigsauren 45procent. Bromwasserstofflösung zu der mit Eis gekühlten, bei der Destillation des Kautschuks zwischen 33°—38° übergegangenen Portion und nachheriger Fractionirung bei 16 Mm. einen kleineren zwischen 50°—74° aufgefangenen Antheil, während die Hauptmenge bei 74°—75° überdestillirte. Aus der ersteren Portion wurde nach einigem Stehenlassen mit Wasser, wobei allmähliche Lösung eintrat, Dimethyläthylcarbinol erhalten, dessen Bildung sich aus ursprünglich vorhandenem Trimethyläthylen erklärt. Die Hauptfraction aber stellte sich als ein Dihydrobromid der Formel $C_5H_{10}Br_2$ heraus und erwies sich als identisch mit dem aus β-Dimethylallen[2]) durch Bromwasserstoffaddition erhaltenen Dibromid. Die beiden Forscher ziehen hieraus den Schluss, dass dem im Isopren enthaltenen Kohlenwasserstoffe C_5H_8 die Constitution eines β-Methyldivinyls zukommen müsse, aus welchem allein sich die Bildung des zugleich auch aus dem unsymmetrischen Dimethylallen erhältlichen Dibromides ungezwungen, nachstehendem Schema entsprechend, erklären lasse:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 55, 1. [2]) Das. 53, 149.



In einer gleichzeitig mit vorerwähnter Arbeit erschienenen Abhandlung[1]): „Ueber die Constitution und Synthese des Isoprens" gründet Ipatiew eine Beweisführung der Constitution des Isoprens auf die Beobachtung der eigenthümlichen Erscheinung, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dimethyltrimethylenbromid $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr.CH_2.CH_2Br$, welches er nach der oben erwähnten Methode theils aus β-Dimethylallen, zum Theil aus Isopren gewonnen hatte, ein Kohlenwasserstoff vom Siedep. 32°—33° entstand, dessen Structur und Identität mit Isopren er in kurzen Zügen etwa folgendermassen darzuthun sucht. Da der erhaltene Kohlenwasserstoff seines auffallend niedrigen Siedepunktes wegen, sowie seinem sonstigen Verhalten nach weder ein mono-, noch bi-substituirtes Acetylen, noch auch das eigentlich normale Produkt dieser Einwirkung, das β-Dimethylallen, sein konnte, so war, wie sich aus der durch das Schema:



ausgedrückten Abspaltung ergiebt, nur die dem β-Methyldivinyl zukommende Formel in Betracht zu ziehen. Dass die dem Methyldivinyl eigenthümlichen beiden nicht benachbarten Doppelbindungen seinem Kohlenwasserstoffe vom Siedep. 32°—33° thatsächlich zukommen, beweist er einmal durch die Additionsfähigkeit zweier Moleküle Bromwasserstoff, wobei sich ein dem aus dem β-Dimethylallen erhaltenen Dihydrobromid identisches Produkt bildet, sowie ferner durch die den ungesättigten Kohlenwasserstoffen vom Typus der Diallylreihe charakteristische Eigenschaft, durch Aufnahme zweier Moleküle unterchloriger Säure ein Dichlorhydrin zu liefern, dessen Identität mit dem

[1]) Dies. Journ. [2] 55, 4.

von Mokiewsky aus Isopren erhaltenen Produkte vom Schmelzp. 81° er schliesslich feststellt.

Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, dass die auf diese Weise erfolgte Bildung eines Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung des β-Methyldivinyls, wie Ipatiew selbst in einer Schlussbetrachtung zu seiner Abhandlung auseinandersetzt, mit den im Allgemeinen beobachteten Regelmässigkeiten im Widerspruch steht.

So hat man bis jetzt bei der Abspaltung der Halogenwasserstoffsäuren aus Haloïdderivaten der Kohlenwasserstoffe die Regel beobachtet, dass das Halogen, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch in der Hauptsache Wasserstoff dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatom entnimmt, und andererseits die von Faworsky insbesondere für Acetylen- und Diäthylenkohlenwasserstoffe entwickelte Hypothese aufgestellt, dass die Stabilität der Moleküle durch Anhäufung der Methylgruppen in den Kohlenwasserstoffen und die Concentrirung der doppelten und dreifachen Bindungen zum Centrum der Moleküle bedingt wird. In beiden Fällen verhalten sich die von Ipatiew bei Bildung seines Kohlenwasserstoffs beobachteten Thatsachen entgegen der Regel.

Mag man nun nach allen diesen bis jetzt erhaltenen Daten die Constitution des Isoprens als zur Genüge feststehend erachten oder noch einige Zweifel für berechtigt halten — zum mindesten durfte es wünschenswerth erscheinen, durch synthetischen Aufbau auf durchaus normalem Wege und mittelst in ihren einzelnen Phasen sicher erkannten Reactionen zu einem Kohlenwasserstoff der Constitution des β-Methyldivinyls $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C.CH{=}CH_2$ zu gelangen und dessen Identität mit Isopren festzustellen. Dies ist die Aufgabe, die ich mir in vorliegender Abhandlung gestellt und deren Lösung ich im Folgenden versucht habe.

Von Kohlenwasserstoffen der Formel C_5H_8 mit offener Kette sind, wenn man von solchen durch geometrische Isomerie bedingten Möglichkeiten absieht, neun[1]) verschiedene isomere

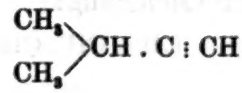
[1]) Nach Tilden beträgt die Zahl der Möglichkeiten acht, indem dieser bei Aufzählung derselben die unter Formel IX aufgeführte, wahr-

Verbindungen denkbar, die durch nachstehende Formeln veranschaulicht werden:

I. Propylacetylen:

$CH_3 . CH_2 . CH_2 . C : CH$

II. Isopropylacetylen:



III. Methyläthylacetylen:

$CH_3 . C : C . CH_2 . CH_3$

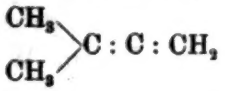
IV. Aethylallen:

$CH_3 . CH_2 . CH : C CH_2$

V. sym. Dimethylallen:

$CH_3 . CH : C : CH . CH_3$

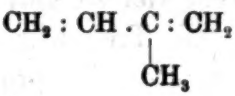
VI. unsym. Dimethylallen:



VII. α-Methyldivinyl:

$CH_3 . CH : CH . CH : CH_2$

VIII. β-Methyldivinyl:



IX. Divinylmethan:

$CH_2 : CH . CH_2 . CH : CH_2$.

Da nun das Isopren weder Kupfer- noch Silberverbindungen bildet, auch nicht mit Quecksilberbromidlösung reagirt, so gehört es wohl in die Gruppe des Divinyls und Diallyls, innerhalb welcher wieder die dem β-Methyldivinyl zukommende Formel für die Zusammensetzung des Isoprens die grösste Wahrscheinlichkeit hat.

Wenn aber dem Isopren diese letzterwähnte Constitution zukommt, so hatte ich bereits seiner Zeit, gelegentlich einer zu anderem Zwecke ausgeführten Arbeit[1]), die Bildung desselben auf synthetischem Wege beobachtet. Ich erhielt damals bei der Diazotirung des β-Methyltetramethylendiamins $CH_3 . CH . CH_2NH_2$ / $CH_2 . CH_2NH_2$, welches ich in das entsprechende diprimäre Glykol $CH_2OH . CH . (CH_3) CH_2 . CH_2OH$ überführen wollte, ausser dem letzteren verschiedene aus demselben offenbar durch intermediäre Abspaltung von 1, bezw. 2 Mol. Wasser entstandene Produkte, unter denen sich auch ein ungesättigter

scheinlich dem von Hofmann entdeckten Piperylen entsprechende Verbindung übersehen hatte. (Chem. News. 46, 120.)

[1]) Inaug.-Diss. des Verf.: „Ueber eine Synthese der β-Methylpentamethylendicarbonsäure und Monocarbonsäure." Leipzig 1895, S. 22.

Kohlenwasserstoff befand, der mit Brom ein Tetrabromid lieferte und, wie ich zu jener Zeit in Anlehnung an die von Gustavson und Demjanoff erhaltenen Daten ausführte, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 . CH . CH_2OH \\ | \\ CH_2 . CH_2OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 . C : CH_2 \\ | \\ CH : CH_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

entstanden sein musste.

Ich machte damals bereits auf die eventuelle Identität dieses Kohlenwasserstoffes mit Isopren aufmerksam, musste aber von einer in grösserem Maassstabe auszuführenden Darstellung auf diesem Wege absehen, da einmal die hierbei erzielte Ausbeute an dem fraglichen Kohlenwasserstoffe von vornherein viel zu gering ausfiel, sodann aber auch eine Isolirung und Trennung von den zahlreichen gleichzeitig entstandenen Reactionsprodukten, die zum Theil gleichfalls ungesättigte und leichtflüchtige Verbindungen darstellen, grosse Schwierigkeiten haben musste. Ich zog deshalb einen anderen Weg, auf welchem zum Ziele zu gelangen mehr Aussicht vorhanden zu sein schien, vor.

Im Jahre 1885 hatten Ciamician und Magnaghi[1]) beobachtet, dass Dimethylpyrrolidylammoniumjodid:

$$\begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ | \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! N \!\!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ J \end{matrix},$$

welches sich aus Pyrrolidin durch Behandeln mit Methyljodid leicht bereiten lässt, bei der Destillation mit festem Aetzkali eine Zersetzung erleidet, welche mit der von A. W. v. Hofmann[2]) für das Dimethylpiperylammoniumhydrat beschriebenen die grösste Aehnlichkeit hat. Die hierbei stattfindende Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! N \!\!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ J \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH\!=\!CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-N \end{matrix} \!\!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + KJ + H_2O$$

in der Annahme, dass der so erhaltenen Base nach Analogie der von Ladenburg[3]) für das Dimethylpiperidin vorgeschlagenen Formel die Constitution einer durch Aufspaltung des

---

[1]) Gazz. 15, 485; Ber. 18, 2080.
[2]) Ber. 14, 659. [3]) Das. 16, 2058.

Pyrrolidinringes entstandenen Verbindung, welche den bekannten Thatsachen am meisten Rechnung trägt, zukommt. Diese tertiäre Base liefert mit Methyljodid Trimethylpyrrolidylammoniumjodid, welches sich bei der Destillation mit festem Kalihydrat wiederum in einer dem Trimethylpiperylammoniumhydrat durchaus entsprechenden Weise zersetzt: der Stickstoff tritt in Form von Trimethylamin aus, während gleichzeitig 1 Mol. Wasser und ein zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Formel C_4H_6 abgespalten werden, welch letzteren die beiden Forscher nach Analogie des entsprechend erhaltenen Piperylens als Pyrrolylen bezeichneten. Durch den Nachweis der Identität desselben mit dem auf den verschiedensten Wegen erhaltenen, unter den Namen Crotonylen, Butin und Erythren beschriebenen, aber ein und denselben Körper repräsentirenden Kohlenwasserstoff ist seine Constitution sicher gestellt, und er demnach als Divinyl $CH_2:CH.CH:CH_2$ zu betrachten. Der Verlauf der oben erwähnten Zersetzung lässt sich daher folgendermassen formuliren:

$$CH_2:CH.CH_2.CH_2N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\J\end{matrix} + KOH = CH_2:CH_2.CH: HC + KJ + H_2O + N(CH_3)_3.$$

Es war daher anzunehmen, dass man ausgehend von dem bereits bekannten β-Methylpyrrolidin $\begin{matrix}CH_3.CH.CH_2\\ \quad\quad\quad\quad\ \ \downarrow\\ \quad\quad\quad CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$ bei entsprechender Behandlung schliesslich zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff der Formel des β-Methyldivinyls $\begin{matrix}CH_3.C:CH_2\\ \quad\quad\quad\ \ \downarrow\\ \quad\quad CH:CH_2\end{matrix}$ gelangen musste.

Dass die also gemachten Voraussetzungen den beobachteten Thatsachen durchaus entsprechen, soll in dem nun folgenden experimentellen Theile dargethan werden.

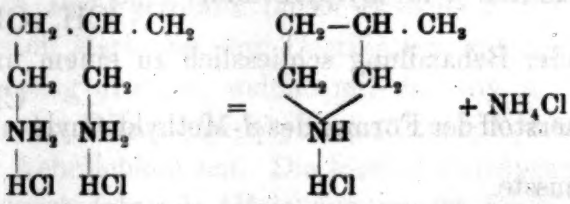
Darstellung des β-Methylpyrrolidins.

Zur Bereitung dieser zuerst von Oldach[1]) dargestellten Iminbase ging ich wie jener vom β-Methyltetramethylendiamin, welches derselbe gleichfalls zuerst erhalten und in seinen Eigen-

[1]) Ber. 20, 1654.

schaften beschrieben hatte, aus. Das erforderliche Diamin wurde durch Reduction von Brenzweinsäurenitril, welches nach dem von mir früher[1]) mitgetheilten Verfahren aus Allyljodid und Cyankalium hergestellt worden, nach Ladenburg[2]) mit Natrium in alkoholischer Lösung gewonnen. Nach dem Uebertreiben mit Wasserdämpfen und Neutralisiren mit Salzsäure hinterblieb beim Eindampfen das rohe Chlorhydrat als ein mehr oder weniger rothbraun gefärbter Krystallbrei, der nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer spröden Masse erhärtete. Eine Probe hiervon, durch Ausziehen mit kaltem, absolutem Alkohol von den dunkelgefärbten Verunreinigungen befreit, ergab nach dem Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol durch eine damit ausgeführte Chlorbestimmung (40,51 % Cl statt 40,57 % berechnet für $C_5H_{16}N_2Cl_2$), sowie den charakteristischen Schmelzp. 144°—145° die Identität mit dem gesuchten β-Methyltetramethylendiaminchlorhydrat.

Für die Gewinnung der Pyrrolidinbase wurde direct das rohe, möglichst getrocknete Chlorhydrat, von dem mir etwa 100 Grm. zur Verfügung standen, verarbeitet und zu dem Zwecke in kleinen Fractionskölbchen portionsweise in Mengen von etwa je 3 Grm. rasch destillirt, wobei unter Ausstossen weisser Dämpfe fast alles sublimirte, indem das Diaminsalz ziemlich glatt, gemäss der Gleichung:



in Salmiak und salzsaures β-Methylpyrrolidin zerfällt, während nur wenige Tropfen einer alkalischen Flüssigkeit als Destillat übergingen, und ein sehr geringer Verkohlungsrückstand hinterblieb. Nach dem Erkalten wurde der röthlich gefärbte Inhalt der Gefässe in Wasser gelöst und mit Kalihydrat versetzt, wobei sich die frei Base als dunkel gefärbtes, obenauf schwimmendes Oel abschied. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen

[1]) Inaug.-Diss. des Verf. Leipzig 1895, S. 15.
[2]) Ber. 19, 780.

geht dieselbe als farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die im Geruch sehr an das isomere Piperidin erinnert, neben reichlichen Mengen Ammoniak über.

Zur Reingewinnung des β-Methylpyrrolidins hatte Oldach in seiner bereits citirten Abhandlung dieselbe in das Nitrosamin übergeführt, das letztere durch Salzsäure wieder zerlegt und mit Alkali die freie Basis abgeschieden, die nach wiederholter Fractionirung den Siedep. 103°—105° zeigte. Ich begnügte mich mit der Reindarstellung einer kleinen Portion der in ihren Eigenschaften bereits wohl charakterisirten Base, deren ausserordentlich zerfliessliches Chlorhydrat, welches für die Analyse wenig geeignet ist, ich in das Platindoppelsalz überführte. Dasselbe zersetzte sich in Uebereinstimmung mit Oldach's Angabe bei 194°—195° und ergab bei der Platinbestimmung folgende Werthe:

1. 0,2610 Grm. Substanz gaben 0,0870 Grm. Platin.
2. 0,3392 Grm. Substanz gaben 0,1128 Grm. Platin.

	Berechnet für $(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	33,54	33,33	33,25 %.

(Das Atomgewicht des Platins zu 194,3 angenommen.)

Im Ganzen hatte ich auf diese Weise aus etwa 100 Grm. des unreinen Diaminsalzes ungefähr 40 Grm. rohes β-Methylpyrrolidin erhalten, was einer ca. 80procent. Ausbeute entspricht.

In den Besitz einer weiteren fast ebenso grossen Menge der Iminbase war ich durch Aufarbeiten des bei der Bereitung des Diamins nach der Reduction abdestillirten Alkohols gelangt, von welchem mir, nebst einer beträchtlichen, noch von einer früheren, in grösserem Maassstabe ausgeführten Diamindarstellung herrührenden Menge, im Ganzen etwa 15 Lit. zur Verfügung standen. Nach Neutralisation der stark alkalisch reagirenden, alkoholischen Flüssigkeit mit Salzsäure und dem Verjagen des Alkohols hinterblieb ein dunkel gefärbter Krystallbrei, der zunächst mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen wurde, wobei eine ziemliche Menge Salmiak ungelöst zurückblieb. Die davon durch Absaugen befreite alkoholische Lösung hinterliess beim Eindampfen einen braunrothen, syrupösen Rück-

stand, der auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure nicht völlig trocken zu erhalten war. Die daraus durch wässrige Kalilauge abgeschiedene, noch dunkel gefärbte Base wurde zunächst durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen von den nichtflüchtigen, schmierigen Bestandtheilen befreit und mit festem Kalihydrat getrocknet. Beim Destilliren der farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit ging die Hauptmenge zwischen 100° und 110° über, worauf das Thermometer schneller stieg, und bis gegen 180° noch eine kleinere Quantität einer höher siedenden Base überdestillirte. Dieser letztere Antheil gab nach Neutralisation durch Salzsäure mit Platinchlorid einen orangerothen Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich in kleinen Kryställchen ausschied. Dieselben zersetzten sich bei 215°—220° unter Schwärzung und lieferten bei einer Platinbestimmung folgenden für die Platinverbindung des β-Methyltetramethylendiaminchlorhydrates sprechenden Werth:

0,4172 Grm. Substanz gaben 0,1568 Grm. Platin.

	Berechnet für $C_5H_{16}N_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	38,00	37,58 %.

Der etwas niedrig ausgefallene Werth rührt vielleicht von spurenweise vorhandener Platinverbindung der Pyrrolidinbase her, deren Gehalt nur 33,54% Platin beträgt.

Die bei 100°—110° übergegangene Fraction dagegen enthielt ziemlich reines β-Methylpyrrolidin, wie sich aus einer in das Platinsalz übergeführten Probe beim Veraschen desselben ergab:

0,2289 Grm. Substanz lieferten 0,0766 Grm. Platin.

	Berechnet für $(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	33,54	33,46 %.

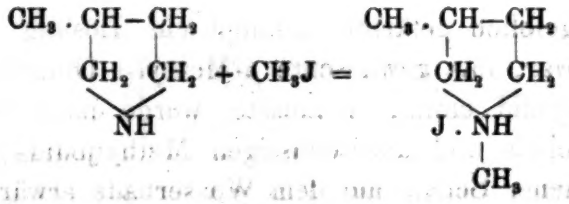
Es hatte sich also in Uebereinstimmung mit den schon von Ladenburg bei der Bereitung des Penta- und Tetramethylendiamins gemachten Beobachtungen auch hier gleich bei der Reduction des Nitrils neben dem Diamin eine, wenn auch verhältnissmässig geringe Menge der entsprechenden Iminbase gebildet, deren Gewinnung bei in grösserem Maassstabe ausgeführten Darstellungen sich entschieden lohnt.

Während das auf letzterem Wege erhaltene β-Methylpyrrolidin so gut wie gar kein Ammoniak mehr enthielt, war

die durch Destillation des Diaminchlorhydrats bereitete Base durch reichliche Mengen desselben verunreinigt, von welchem sie sich aber, wenigstens in der Hauptsache, nach folgendem, von Ladenburg beschriebenen Verfahren trennen lässt. Man schüttelt die mit festem Kalihydrat versetzte Basis wiederholt mit Aether und entzieht dieselbe der ätherischen Lösung alsdann mit Salzsäure. Das hieraus wieder mit Aetzkali in Freiheit gesetzte Pyrrolidin enthält dann nur noch etwas Ammoniak sowie geringe Mengen unverändert gebliebenen Diamins, deren Gegenwart aber für die bezweckte Untersuchung nicht von nachtheiligen Folgen sein konnte, so dass von weiteren mit unvermeidlichen Materialverlusten verbundenen Reinigungsversuchen abgesehen und das gerade vorliegende, immerhin verhältnissmässig reine Produkt direct zu der nun folgenden Methylirung verwendet wurde.

Darstellung des β-Methyl-ν-Dimethylpyrrolidins.

Das β-Methylpyrrolidin ist eine secundäre Base und verbindet sich sehr leicht mit Methyljodid, wobei sich neben den Jodverbindungen der theils unveränderten, theils mehr oder weniger methylirten Base in der Hauptsache wohl zunächst das am Stickstoff einfach methylirte Produkt gemäss der Gleichung:



bildet.

Da es mir aber vornehmlich auf die schliessliche Gewinnung der am Stickstoff zweifach methylirten Verbindung ankam, wandte ich das von Ladenburg[1]) für die Bereitung von Dimethylpiperidin empfohlene Verfahren an, welches sich auch im vorliegenden Falle als durchaus zweckmässig erwies.

20 Grm. des β-Methylpyrrolidins, mit etwa der doppelten Menge Methylalkohol verdünnt, wurden mit 30 Grm. Kalihydrat, die in der vierfachen Menge Methylalkohol gelöst waren, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben

[1]) Ann. Chem. 247, 56.

versetzt, und langsam 105 Grm. (3 Mol.) Jodmethyl aus einem Tropftrichter zugegeben. Infolge der namentlich zu Anfang sehr lebhaften, unmittelbar einsetzenden Reaction tritt deutlich wahrnehmbare Erwärmung des Gemisches ein; immerhin empfiehlt es sich, wenn alles Methyljodid zugefügt ist, noch einige Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen, um die Reaction zu vollenden. Das beim Erkalten ausgeschiedene weisse, krystallinische Pulver, von welchem scharf abgesaugt wurde, bestand, wie sich bei der Untersuchung desselben herausstellte, neben Jodkalium, welches sich auf Zusatz von kaltem Wasser leicht löste, aus einem darin sehr schwer löslichen Jodide. Beim Umkrystallisiren der mit kaltem Wasser gewaschenen Kryställchen aus heissem Wasser schieden sich wohl ausgebildete quadratische Prismen aus. Das ganze Verhalten dieses Körpers, sowie eine damit ausgeführte Jodbestimmung liessen auf Tetramethyliumjodid schliessen, dessen Bildung sich aus dem ursprünglichen in der Pyrrolidinbase enthaltenen Ammoniak erklärt. Die erwähnte Jodbestimmung lieferte folgenden Werth:

0,4068 Grm. Subst. gaben 0,4759 Grm. Jodsilber entspr. 0,2572 Grm. Jod.

	Berechnet für $N(CH_3)_4J$:	Gefunden:
J	63,18	63,22 %.

Die gelblich gefärbte, alkoholische Lösung, die, wie zu erwarten war, das gewünschte β-Methyl-ν-Dimethylpyrrolidylammoniumjodid enthalten musste, wurde nach Verjagen des Methylalkohols und überschüssigen Methyljodids noch einige Zeit in offener Schale auf dem Wasserbade erwärmt, und der gebliebene gelbroth gefärbte, dickflüssige Rückstand im Exsiccator über Schwefelsäure erkalten gelassen.

Um zunächst eine Trennung desselben von den gleichzeitig gebildeten Jodiden primärer, secundärer und tertiärer Basen zu bewirken, versetzte ich das auch nach längerem Stehen im Exsiccator syrupförmig gebliebene Reactionsprodukt mit wässriger Kalilauge und erhitzte unter gleichzeitigem Durchleiten eines Wasserdampfstromes, wobei die in Freiheit gesetzten Basen übergingen, während das β-Methyl-ν-Dimethylpyrrolidylammoniumjodid vermöge der ihm als quarternären Verbindung zukommenden Eigenschaft unverändert zurückblieb.

Als dann eine Probe der übergehenden Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigte, wurde die Destillation unterbrochen. Beim Erkalten setzte sich alsbald das gesuchte Ammoniumjodid als gelbrothes, schweres Oel am Boden des Destillationskolbens ab und erstarrte schliesslich nach einigem Stehen zu einer gelblich gefärbten, krystallinischen Masse. Um noch etwa vorhandenes, bei vorerwähnter Behandlung natürlich gleichfalls unverändert bleibendes Tetramethyliumjodid zu entfernen, wurde die Krystallmasse mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen, in welchem sich fast alles bis auf einen kleinen weissen Rückstand löste, welch letzterer sich wieder als aus Tetramethyliumjodid bestehend herausstellte. Aus der dunkelgelb gefärbten, alkoholischen Lösung erhält man nun sehr bequem das gesuchte Jodid bei allmählichem Zufügen von wasserfreiem Aether in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers, — bei vorsichtigem Aetherzusatz zu verdünnten Lösungen entstehen rein weisse, prachtvoll ausgebildete, sternförmig gruppirte Nädelchen — welches nochmals aus einer heissgesättigten, alkoholischen Lösung umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten schied sich alsdann das β-Methyl-ν-Dimethylpyrrolidylammoniumjodid in farblosen, rosettenförmig aggregirten Krystallen aus, deren Zusammensetzung folgende damit ausgeführten Analysen bestätigten:

I. Jodbestimmung:

0,4051 Grm. Subst. gaben 0,3934 Grm. Jodsilber entspr. 0,2127 Grm. Jod.

II. Jodbestimmung:

0,2103 Grm. Subst. gaben 0,2045 Grm. Jodsilber entspr. 0,1105 Grm. Jod.

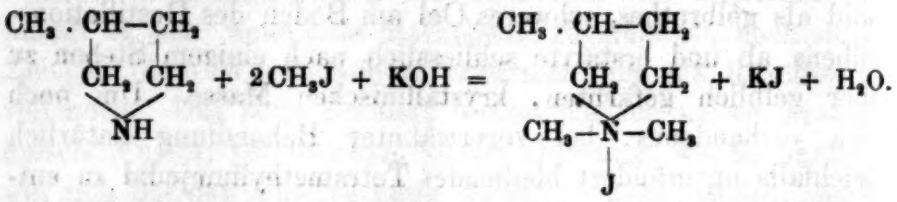
I. Elementaranalyse:		II. Elementaranalyse:	
0,2025 Grm. Substan gaben:		0,1768 Grm. Substanz gaben:	
Kohlensäure =	0,2645 Grm.	Kohlensäure =	0,2260 Grm.
Kohlenstoff =	0,0721 „	Kohlenstoff =	0,0616 „
Wasser =	0,1268 „	Wasser =	0,1044 „
Wasserstoff =	0,0141 „	Wasserstoff =	0,0116 „

Stickstoffbestimmung:

0,2254 Grm. Substanz gaben 12,40 Ccm. Stickstoff bei 21° u. 750 Mm. Druck = 0,01393 Grm. N.

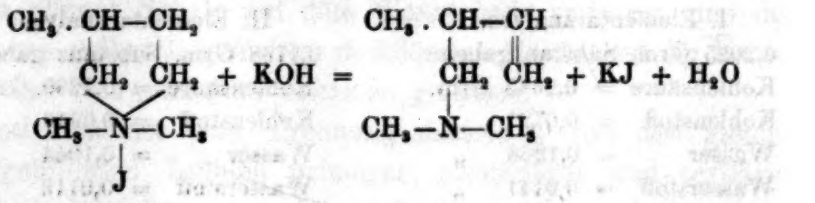
	Berechnet für $C_7H_{16}NJ$:	Gefunden: 1.	2.
J	52,69	52,51	52,54 %
C	34,85	34,42	34,84 „
H	6,64	6,73	6.57 „
N	5,81	—	6,18 „.

Es war demnach der Methylirungsprocess durchaus im gewünschten Sinne verlaufen und lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

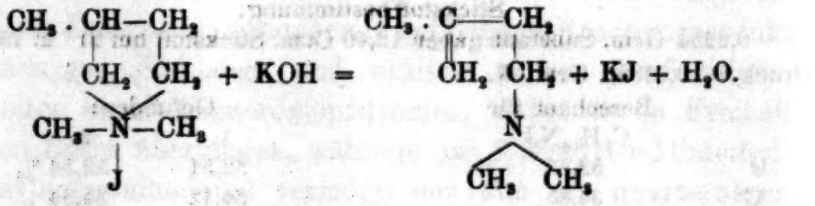


Das Jodid ist sehr hygroskopisch und zerfliesst alsbald beim Stehen an feuchter Luft. Es löst sich leicht in kaltem, absolutem Alkohol und wird, wie schon erwähnt, aus dieser Lösung durch Aether, in welchem es unlöslich ist, als krystallinischer Niederschlag gefällt.

Durch concentrirte Kalilauge wird es aus seiner wässrigen Lösung als ölige, alsbald krystallinisch erstarrende Masse abgeschieden und selbst in der Siedehitze nicht im mindesten angegriffen. Beim Destilliren mit festem Kalihydrat hingegen findet eine Einwirkung statt, die nach Analogie der beim Dimethylpiperyl- und Dimethylpyrrolidylammoniumjodid beobachteten Zersetzung, wobei gemäss der von Ladenburg[1]) entwickelten Anschauung eine Aufspaltung des Ringes am Stickstoff stattfindet, im vorliegenden Falle in zweierlei Weise erfolgen kann, je nachdem eine Lösung der einen oder anderen der beiden mit den benachbarten, dem Ringe angehörigen Kohlenstoffatomen verbundenen Stickstoffvalenzen eintritt, wie sich aus nachstehenden Gleichungen ergiebt:



oder



[1]) Ber. 16, 2057.

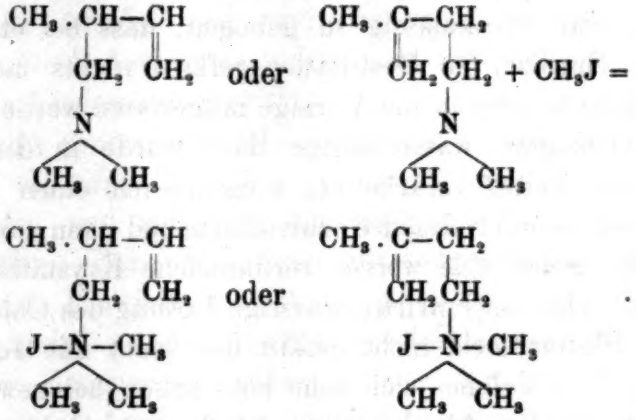
In welchem Sinne die Aufspaltung ausschliesslich oder, wenn beide Reactionen sich gleichzeitig vollziehen, nach welcher Richtung dann dieselbe in der Hauptsache stattfindet, wurde nicht näher untersucht, da es für die weitere Behandlung nicht von Belang und, wie sich aus dem folgenden Kapitel ergeben wird, für den Nachweis der Constitution des Isoprens vollkommen gleichgültig ist.

Die Destillation des Jodids wurde in einer Kupferretorte vorgenommen, nachdem dasselbe zuvor mit der etwa 4—5fachen Menge pulverisirten Kalihydrats innig vermengt und darauf mit einigen Tropfen Wasser benetzt worden war. Der Retortenhals war zweckmässig so gebogen, dass bei etwa stattfindendem Spritzen im Destillationsgefässe nichts mechanisch in das Kühlrohr oder in die Vorlage mitgerissen werden konnte. Die übergegangene wasserhaltige Base wurde in der Hauptsache direct weiter verarbeitet, während ich einen kleineren Theil derselben mit Salzsäure neutralisirte und dann zur Trockne verdampfte, wobei eine weisse, zerfliessliche Krystallmasse zurückblieb. Die concentrirte, wässrige Lösung des Chlorhydrats wird von Platinchlorid nicht gefällt und giebt mit Goldchlorid ein gelbes Oel, welches sich sehr bald schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung metallischen Goldes zersetzt. Beim Behandeln der wässrigen Lösung mit überschüssigem festen Kalihydrat scheidet sich die freie Base als farbloses Oel ab. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd wurde dieselbe destillirt und ging — ein genauer Siedepunkt konnte bei der kleinen Menge nicht gut bestimmt werden — in der Hauptsache zwischen 112° und 115° über. Es scheint demnach, analog den beim Piperidin und Pyrrolidin, bezw. deren Dimethylirungsprodukten beobachteten Verhältnissen, auch hier der Siedepunkt etwa 10° höher zu liegen wie beim β-Methylpyrrolidin selbst, das nach Oldach den Siedepunkt 103°—105° besitzt.

Es mag an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass die Bezeichnung als β-Methyl-ν-Dimethylpyrrolidin für die vorliegende Base nicht ganz zutreffend ist, da derselben nicht mehr die ringförmige Constitution zukommt, doch soll in Rücksicht auf die auch für das Pyrrolidin und seine entsprechenden Derivate geltende Bezeichnungsweise dieselbe auch hier beibehalten werden.

Darstellung des β-Methyl-ν-Trimethylpyrrolidyl-ammoniumjodids.

Bei der Anlagerung von Jodmethyl an das bei der Destillation mit festem Kalihydrat aus dem β-Methyl-ν-Dimethylpyrrolidylammoniumjodid erhaltene Produkt, welches kurzweg als Methyl-ν-Dimethylpyrrolidin bezeichnet worden, vielleicht aber, wie schon erwähnt, ein Gemenge zweier Isomeren darstellt, sind, wenn man die letztere Annahme macht, zwei isomere Jodide zu erwarten, wie aus folgendem Schema ersichtlich:



Die Anlagerung geschah ganz in derselben Weise, wie es oben bei der Darstellung des zweifach methylirten Ammoniumjodids beschrieben worden, nur mit dem Unterschiede, dass diesmal ein Zusatz von Kaliumhydroxyd nicht erforderlich war, und ferner das Jodmethyl etwas rascher zugefügt werden konnte. da die Einwirkung hier bei weitem nicht mehr so lebhaft von statten geht wie im früheren Falle. Nach Beendigung der zum Schlusse wieder durch Erwärmen unterstützten Reaction und Verjagung des Methylalkohols sowie des überschüssigen Methyljodids blieb eine gelblich gefärbte, syrupöse Masse zurück, die alsbald im Exsiccator zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde mittelst Absaugen auf Thonteller von den anhaftenden, gefärbten Bestandtheilen möglichst befreit und dann aus einer heissgesättigten, alkoholischen Lösung umkrystallisirt, wobei das Jodid sich in eisblumenartig gruppirten, feinen Nädelchen ausschied. Die damit ausgeführten Analysen ergaben die für das gesuchte Jodid erforderlichen Werthe:

0,2630 Grm. Subst. gaben 0,2444 Grm. Jodsilber entspr. 0,1321 Grm. Jod.
0,2008 Grm. gaben:

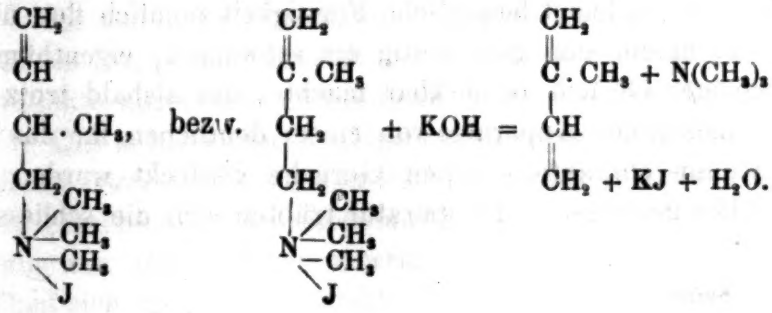
Kohlensäure	=	0,2756 Grm.
Kohlenstoff	=	0,0751 „
Wasser	=	0,1364 „
Wasserstoff	=	0,01515 „

	Berechnet für $C_6H_{12}NJ$:	Gefunden:
C	37,65	37,43 %
H	7,06	7,54 „
J	49,80	50,22 „ .

Das in kaltem, absolutem Alkohol sehr leicht lösliche, durch Aether daraus wieder fällbare Jodid ist ganz ausserordentlich hygroskopisch und zerfliesst beim Stehen an feuchter Luft binnen wenigen Minuten vollständig. Das Verhalten seiner wässrigen Lösung gegen Kalihydrat, durch welches es unverändert abgeschieden wird, deutet auf den Charakter einer quarternären Verbindung. Die bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd bewirkte Zersetzung wird im folgenden Abschnitt des Näheren ausgeführt werden.

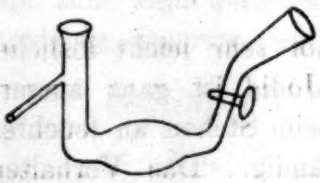
Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf das Methyl-ν-Trimethylpyrrolidylammoniumjodid.

Es war anzunehmen, dass bei der Destillation des Methyl-ν-Trimethylpyrrolidylammoniumjodides mit festem Kaliumhydrat eine Zersetzung, analog der seiner Zeit von Ciamician und Magnaghi bei entsprechender Behandlung des Trimethylpyrrolidylammoniumsalzes beobachteten, stattfinden würde. Danach musste der Process in folgender Weise verlaufen und, wie sich aus nachstehendem Schema ergiebt, unter Berücksichtigung der beiden eventuell in Frage kommenden isomeren Jodide zu genau denselben Endprodukten führen:



Dass diese Annahme durchaus den Thatsachen entspricht, haben die in diesem Sinne ausgeführten Versuche vollauf bestätigt.

10 Grm. des Methyl-ν-Trimethylpyrrolidylammoniumjodids wurden mit der etwa 4—5fachen Menge pulverförmigen Kalihydrats innig vermischt, mit einigen Tropfen Wasser benetzt und dann unter ganz allmählicher Steigerung der Wärme aus einer Kupferretorte, deren Hals aus schon früher[1]) erwähnten



Gründen etwas zurückgebogen war, destillirt. Die das Kühlrohr passirenden Destillationsprodukte gelangten zuerst in eine durch Eiswasser gekühlte, ihrem äusseren Habitus nach in der Hauptsache U-förmig gestalteten Röhre von folgender durch die nebenstehende Abbildung veranschaulichten Form, die es gestattete, die verschiedenen mit dem flüssigen Inhalte vorzunehmenden Manipulationen, auf die ich später zu sprechen komme, in ein und demselben Gefässe auszuführen, wodurch die in Folge der Leichtflüchtigkeit sonst unvermeidlichen, beträchtlichen Verluste auf ein Minimum reducirt wurden.

Der eine in einen Vorstoss endigende, mit eingeschliffenem Glashahn versehene Schenkel der Vorlage war durch einen Kork mit dem unteren Ende des Kühlrohrs verbunden, während der andere nach Art der Fractionskölbchen oben durch einen mit Thermometer versehenen Stopfen verschlossen und mittelst des seitlichen nach unten geneigten Ansatzrohres mit einem zweiten Gefässe, welches aus einer gewöhnlichen Kugelröhre bestand und mit verdünnter Salzsäure beschickt worden, verkuppelt war.

Schon bei gelindem Erwärmen begann eine farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit ziemlich flott überzugehen, indem sich gleichzeitig ein schwacher, eigenthümlich lauchartiger Geruch bemerkbar machte, der alsbald trotz des gut schliessenden Apparates von einem deutlichen, für das Trimethylamin charakteristischen Geruche verdeckt wurde. Bei allmählich gesteigerter Temperatur trübten sich die schliesslich

---

[1]) Siehe S. 151.

immer träger übergehenden Tropfen eines hauptsächlich wässrigen Destillates, worauf alsbald die Destillation abgebrochen wurde.

Der in Folge noch überschüssig vorhandener Salzsäure sauer reagirende Inhalt der zweiten Vorlage, dessen Untersuchung ich zuerst schildern will, hinterliess beim Eindampfen eine weisse, krystallinische Masse, die nach Destillation mit Kalilauge, wobei sich ein intensiver Trimethylamingeruch verbreitete, und Neutralisation mit Chlorwasserstoff beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in farblosen, zu strahligen Bündeln vereinigten Nädelchen auskrystallisirte. Beim Versetzen eines Theiles des so erhaltenen, in Wasser gelösten Chlorhydrats mit Goldchlorid entstand ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht in schönen goldgelben Nädelchen gewinnen und mit dem Chloraurat des Trimethylamins identificiren liess. Eine damit ausgeführte Goldbestimmung ergab:

0,2541 Grm. Substanz lieferten 0,1246 Grm. Gold.

	Berechnet für $N(CH_3)_3HCl \cdot AuCl_3$:	Gefunden:
Au	49,24	49,04 %.

Ein anderer Theil der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes gab mit Platinchlorid einen gelbrothen Niederschlag, der sich nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Form orangefarbener, wohlausgebildeter Oktaëderchen, wie sie für das Chloroplatinat des Trimethylamins charakteristisch sind, ausschied. Der durch Veraschen festgestellte Platingehalt hatte folgenden Werth:

0,3856 Grm. Substanz gaben 0,1428 Grm. Platin.

	Berechnet für $[(CH_3)_3NHCl)]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	36,87	37,03 %.

Es war hiermit zweifellos nachgewiesen, dass das eine der bei der Destillation des Jodides gebildeten flüchtigen Spaltungsprodukte aus nichts anderem als Trimethylamin bestand.

Das in der ersten Vorlage dagegen angesammelte Destillat bildete zwei Schichten, von denen die obere, leicht bewegliche den gesuchten Kohlenwasserstoff enthalten musste, dessen Trennung von dem unteren wässrigen, stark alkalisch reagirenden Theil sich leicht in folgender Weise bewerkstelligen liess. Das

durch obige Abbildung veranschaulichte Gefäss wurde so weit geneigt, dass das vorstossartige Ende desselben nach unten zeigte, und beim Oeffnen des Hahnes die untere Schicht möglichst abfliessen konnte. Um auch die letzten Spuren der dem öligen Liquidum noch anhaftenden flüchtigen, basischen Antheile zu entfernen, beziehungsweise unschädlich zu machen, wurde der Inhalt mit einer stark gekühlten, wässrigen Weinsäurelösung geschüttelt, und die letztere alsdann wieder abgelassen.

Die nun nur noch die ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit enthaltende Vorlage wurde alsdann auf ein gelinde erwärmtes Wasserbad gesetzt, wobei alsbald die ganze nahezu 2 Grm. betragende Menge zwischen 33° und 39°, ohne einen nennenswerthen Rückstand zu hinterlassen, überging.

Nachweis der Constitution der Verbindung vom Siedepunkte 33°—39° und deren Identität mit Isopren.

Die nach obiger Behandlung erhaltene leichtbewegliche, äusserst flüchtige, eigenthümlich riechende Verbindung musste nach Analogie des in ganz entsprechender Weise gebildeten, von Ciamician und Magnaghi[1]) gewonnenen Kohlenwasserstoffes, den sie Pyrrolylen nannten und mit dem Divinyl identificirten, gemäss des S. 153 formulirten Reactionsverlaufes einen Kohlenwasserstoff C_5H_8 von der Constitution des β-Methyldivinyls, $CH_2{=}C.(CH_3){-}CH{=}CH_2$, darstellen.

Dass ein zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C_5H_8 thatsächlich vorlag und dieser zugleich mit dem aus Kautschuk und Terpentinöl gewonnenen Isopren identisch sein musste, wurde mittelst des durch Anlagerung von 2 Mol. unterchloriger Säure entstandenen Additionsproduktes nachgewiesen.

Die hierzu erforderliche Unterchlorigsäurelösung stellte ich nach dem von v. Baeyer und Lauch[2]) zuerst angegebenen, später von Bamberger und Lodter[3]) modificirten Verfahren her: 100 Grm. Chlorkalk wurden mit ca. 500 Ccm. 40°

---

[1]) Gazz. 15, 583; Ber. 18, 2081.
[2]) Ber. 18, 2287.
[3]) Ann. Chem. 288, 81.

warmen Wassers wiederholt durchgeschüttelt und nach eintägigem Stehen (im Dunkeln) mit 75 Grm. Kaliumcarbonat versetzt. Dem nach mehrstündigem Stehen vom gebildeten Calciumcarbonat auf einer Porzellannutsche abgesaugten Filtrat gab man etwa 80 Grm. pulverisirter Borsäure hinzu, welche sich beim Durchschütteln grösstentheils auflöste. Die von dem ungelöst gebliebenen Rückstande abermals abgesaugte Lösung war gelblich gefärbt und ergab bei der jodometrischen Bestimmung einen Gehalt von nahezu 1,5% unterchloriger Säure.

Von dieser Lösung wurde nun etwas weniger als die nach der Berechnung erforderliche Menge allmählich zu der in einem mit Eis gekühlten Rundkolben befindlichen Flüssigkeit hinzugegeben. Das wässrige Reactionsgemisch, in welchem sich nach einiger Zeit kleine, farblose, ölige Tröpfchen abgesetzt hatten, zog ich alsdann mit Aether aus, der nach dem Waschen mit Soda und schliesslich mit reinem Wasser abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels blieb ein farbloser, dicker Syrup zurück, welcher sich erst nach längerem Stehen, sofort aber und sehr leicht beim Berühren mit einem Kryställchen des aus dem Isopren gewonnenen Dichlorhydrins fast vollständig in einen weissen Krystallbrei verwandelte. Beim Umkrystallisiren aus heissem Petroläther (Siedep. 50°—70°) schieden sich dann beim langsamen Erkalten — bei schnellem Abkühlen findet in der Regel ölige Abscheidung statt — reinweisse, warzenförmig gruppirte Nädelchen aus, die einen bei 80°—81° liegenden Schmelzpunkt zeigten, der auch nach zweimaligem Umkrystallisiren constant blieb.

Die Elementaranalyse lieferte folgende für eine Verbindung der Formel $C_5H_{10}O_2Cl_2$ sprechenden Werthe, so dass der ursprüngliche Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung C_5H_8 haben musste und zugleich in Rücksicht auf seine Entstehungsweise als β-Methyldivinyl anzusehen war.

0,1716 Grm. Substanz gaben:

Kohlensäure	= 0,2178	Grm.
Kohlenstoff	= 0,0594	„
Wasser	= 0,0942	„
Wasserstoff	= 0,01046	„

	Berechnet für $C_5H_{10}O_2Cl_2$:	Gefunden:
C	34,68	34,61 %
H	5,78	6,09 „ .

Behufs Vergleichung der als Dichlorhydrin des β-Methyldivinyls erkannten Verbindung mit dem seiner Zeit von Mokiewsky[1]) aus Isopren gewonnenen Unterchlorigsäureadditionsprodukte habe ich die von demselben in einer vorläufigen Mittheilung angegebenen Versuche, soweit diese für mich von Interesse sein konnten, wiederholt und die von ihm erhaltenen Resultate bestätigt gefunden. Zu diesen Versuchen stand mir eine reichliche Menge Isopren zur Verfügung, die ich dem freundlichen Entgegenkommen der Firma Schimmel u. Co., insbesondere dem liebenswürdigen Anerbieten des Hrn. Dr. Bertram verdanke, der bei der Destillation von 5 Kilogrm. Parakautschuk etwa 180 Grm. einer bei 33°—38° siedenden Fraction erhalten hatte.

Es sei mir gestattet, demselben sowie der genannten Firma auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen.

Die Anlagerung der unterchlorigen Säure an Isopren geschah ganz in der oben beschriebenen Weise, und erhielt ich auch hier aus dem ätherischen Auszug nach Verjagen des Lösungsmittels einen farblosen, dicken Syrup. Da nach den Beobachtungen von Mokiewsky, sowie den etwas späteren, von Ipatiew und Wittorf erhaltenen Daten sowohl das aus Terpentinöl, wie auch aus Kautschuk gewonnene Isopren neben einem die Hauptmenge ausmachenden Kohlenwasserstoff C_5H_8 immer etwas Trimethyläthylen[2]) enthält, welches der erstgenannte Forscher beim Behandeln des Isoprens mit unterchloriger Säure in Form eines bei 141° siedenden Monochlorhydrins bekommen hatte, erhitzte ich zunächst das dickflüssige

[1]) Chem. Ztg. 1895, Nr. 101.

[2]) Aus diesem Grunde ist es auch erklärlich, dass Tilden (Chem. Soc. 45, 413) seiner Zeit bei seinen mit peinlichster Sorgfalt ausgeführten Elementaranalysen für Kohlenstoff durchweg um etwa 1 % zu niedrige, für Wasserstoff um reichlich 0,5 %—0,75 % zu hohe Resultate erhielt, so dass derselbe schon damals die Vermuthung aussprach, dem Isopren müsse ein Homologes oder ein anderer Kohlenwasserstoff in geringen Quantitäten beigemengt sein.

Reactionsprodukt bei 30 Mm. Druck auf dem Wasserbade, wobei ein Theil bei 65°—80° überdestillirte, der bei nochmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck in der Hauptsache zwischen 135°—145° überging und offenbar vornehmlich aus dem Trimethyläthylenchlorhydrin bestand. Das bei der Destillation im Vacuum im Fractionskölbchen zurückgebliebene gelblich gefärbte, zähflüssige Produkt war leicht zur Krystallisation zu bringen und liess sich beim Umkrystallisiren aus heissem Petroläther in schönen, farblosen, warzenförmig gruppirten Nädelchen erhalten, die sowohl in ihrem äusseren Habitus und ihrem Löslichkeitsverhalten, als vor allem auch in ihrem gleichfalls bei 80° — 81° liegenden Schmelzpunkt völlige Uebereinstimmung mit dem aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff gewonnenen Additionsprodukt zeigten.

Eine damit ausgeführte Chlorbestimmung nach Carius ergab folgenden Werth:

0,1802 Grm. Substanz lieferten 0,3016 Grm. Chlorsilber entsprechend 0,07461 Grm. Chlor.

	Berechnet für $C_5H_{10}O_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl	41,04	41,40 %.

Demnach dürfte wohl kein Zweifel darüber bestehen, dass der bei der Spaltung des β-Methyl-ν-Trimethylpyrrolidylammoniumjodides gebildete Kohlenwasserstoff, dem nach seiner Entstehungsweise die Formel: $CH_2{=}C.(CH_3){-}CH{=}CH_2$ zuzuschreiben ist, identisch sein muss mit dem als Isopren bezeichneten Kohlenwasserstoff, so dass dasselbe als β-Methyldivinyl aufzufassen wäre.

I. Chem. Laboratorium der Universität Leipzig.

Oxydation der Hydrazoxime;

von

G. Ponzio.

(I. Mittheilung.)

In einer meiner vorigen Arbeiten, welche ich in der „Gazzetta Chimica Italiana“ [1]) veröffentlicht habe, habe ich bewiesen, dass durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Isonitrosoketone die Acyldinitrokohlenwasserstoffe

$$R—CO—C(N_2O_4)—R'$$

erhalten werden. — Da durch die von mir gemachten Versuche, zum Zweck, durch das Phenylhydrazin entsprechende Hydrazone zu erhalten, keine genügenden Ergebnisse erzielt wurden, so nahm ich mir vor, solche Hydrazone so darzustellen, dass ich das Stickstofftetroxyd nicht mehr auf die Isonitrosoketone, sondern auf die Hydrazoxime einwirken liess.

Ich fand aber, dass die Reaction in ganz anderer Weise vor sich ging; es erfolgt nämlich eine Oxydation, und die Hydrazoxime (sowie die Oxazone von Pechmann's) verlieren zwei Wasserstoffatome, und es bilden sich solche Substanzen, die ich auch dadurch erhielt, dass ich gelbes Quecksilberoxyd anwendete.

Ich habe mich schon überzeugt, dass die Reaction von allgemeiner Anwendbarkeit ist. — Da ich der Meinung bin, dass dieser Gegenstand von nicht unerheblicher Wichtigkeit ist, so will ich nun die Versuche mit dem Diacetylhydrazoxim beschreiben.

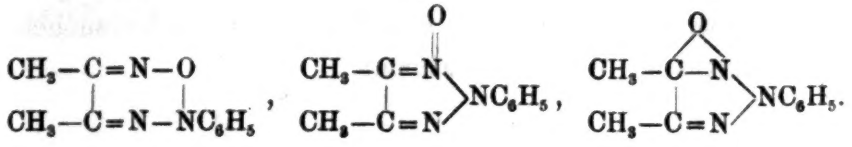
Der von mir in diesem Falle erhaltene Stoff hat die Formel $C_{10}H_{11}N_3O$ und besitzt basische Beschaffenheit; durch Reduction oder durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren geht das Oxygenatom leicht verloren, indem es sich in von Pechmann's Dimethylphenylosotriazol verwandelt; in letzterem Falle werden auch durch Substitution eines Halogenwasserstoffsäuremoleküls an Stelle des Oxygenatoms Körper gebildet, die ich auf den folgenden Seiten besprechen werde.

---

[1]) Gazz. 1897, 27, I, 271.

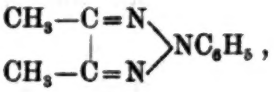
Einem solchen kann man, indem man seine Bildungsweise in Rücksicht nimmt, eine der folgenden Structurformeln beilegen:

I. II. III.



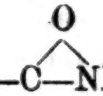
Die Formel I muss ausgeschlossen werden, da sie den von Boeseker[1]) neulich erhaltenen Verbindungen, die von den meinigen ganz verschieden sind, angehört.

Die Formeln II und III enthalten denselben heterocyclischen Ring, wie von Pechmann's Dimethylphenylosotriazol[2]) (2,3-Dimethyl-n-phenyl-pyrro-1,4-diazol):



jedoch giebt die Formel II keine Auskunft über das Verhalten gegen die Halogenwasserstoffsäuren; in der That, wenn das Oxygenatom durch ein Halogenwasserstoffsäuremolekül ersetzt ist, so müsste man nichts anderes als das Dimethylphenylosotriazolsalz erhalten; es ist übrigens wenig wahrscheinlich, dass ein, ein fünfwerthiges Stickstoffatom enthaltendes Oxyd von Dimethylphenylosotriazol kräftigere basische Eigenschaften habe, als die des Dimethylphenylosotriazols selbst.

Die Formel III, welche die des 2-3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazols wäre, scheint mir die wahrscheinlichste zu sein; denn, indem sie die leichte Reduction der Base zu Dimethylphenylosotriazol erklärt, eignet sie sich besser, um Auskunft über das Verhalten zu den Halogenwasserstoffsäuren zu geben.

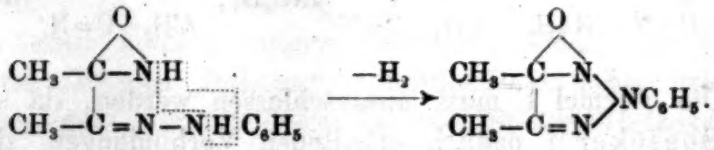
Wenn die Base wirklich eine solche Structurformel besitzt, so entspringt sie aus einem Hydrazoxim, in welchem die —C=N—OH-Gruppe die tautomere Form 

[1]) Réc. Trav. Chim. 16, 297. 1897.

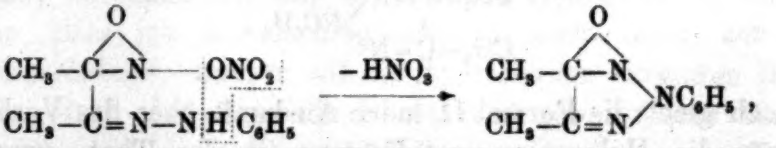
[2]) Ber. 21, 2758. 1888.

welche sich, wie bewiesen worden ist[1]), in N-Aethern der aromatischen und, wie neuerdings beobachtet, auch in jenen der fetten Hydrazoxime befindet, angenommen hat.

Solches Hydrazoxim verhält sich zu dem gelben Quecksilberoxyd wie die Oxazone in von Pechmann's Versuchen[2]), und verliert zwei Wasserstoffatome:



Was die Bildungsweise der Base mittelst des Stickstofftetroxydes betrifft, so kann man vermuthen, dass letzteres zuerst auf das Hydrazoxim in ähnlicher Weise wie auf die Isonitrosoketone einwirkt[3]), und dass aus der gebildeten Verbindung ein Salpetersäuremolekül abgespalten wird:



dessen Entstehung ich in der That nicht eben habe bestätigen können; da jedoch bei dieser Rückwirkung immer eine gewisse Menge von Nitroderivat der Base erzeugt wird, so ist es wahrscheinlich, dass letzteres durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Base selbst entsteht.

Ich trachtete danach, das Zwischenprodukt zu isoliren, und zu dem Zwecke liess ich das Stickstofftetroxyd auf das Diacetylbenzylphenylhydrazoxim[4]):

---

[1]) Dunstan, Chem. Soc. 71, 573. 1897; v. Pechmann, Ber. 30, 2871. 1897.

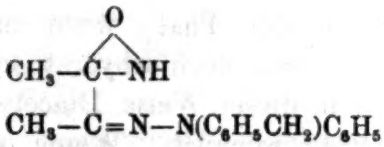
[2]) v. Pechmann, das. 21, 2751. 1888.

[3]) Ponzio, Gazz. 27, I, 271. 1897.

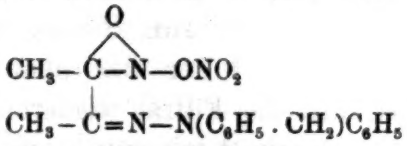
[4]) Das Diacetylbenzylphenylhydrazoxim war bis jetzt nicht dargestellt worden; man erhält es, wenn man das Isonitrosomethyläthylketon in Alkohol löst und die theoretische Menge Benzylphenylhydrazin hinzufügt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es gelbe Blättchen, die bei 114°—115° schmelzen.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}N_3O$:	Gefunden:
N	14,94	15,24 %.

Aether und Chloroform lösen es sehr leicht, in Wasser und Ligroïn ist es fast unlöslich.

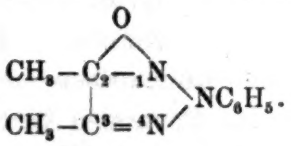


einwirken, in der Hoffnung, die Verbindung:



zu erhalten, aus welcher Salpetersäure nicht hätte eliminirt werden können. Durch diese Versuche wurden aber keine positiven Ergebnisse erzielt.

2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazol,



Zur Darstellung der Base mittelst des Stickstofftetroxydes löst man 10 Grm. von völlig trocknem und fein gepulvertem Diacetylhydrazoxim in ca. 100 Grm. absolutem Aether und setzt hinzu die theoretische Menge (4,8 Grm.) von Stickstofftetroxyd. Man bemerkt bald eine Gasentwicklung und eine Temperaturerhöhung, die man durch Abkühlen mit einer Kältemischung zu mässigen sucht; gleichzeitig nimmt die Flüssigkeit eine rothe Färbung an, und scheidet eine feste Substanz ab, welche man nach einstündigem Stehen auf ein Filter aufnehmen kann. Diese Substanz beträgt 10% des angewendeten Hydrazoxims und erwies sich nach ihrem Verhalten als Diazobenzolnitrat. Der filtrirte Aether wird mit Wasser behandelt und destillirt[1]), es entwickelt sich zuerst Stickstoffoxyd, dann scheiden sich feine, gelbliche Nadeln ab, die bei 232°—233° schmelzen und aus einem Nitroderivate der Base bestehen. Die letzten Portionen des Aethers destilliren wegen kleiner Menge Dia-

[1]) Man könnte ebenso den Aether auch ohne Wasser destilliren, aber dann würde man viel Nitroderivat (ca. 12%—15%) erhalten, das auch dadurch entsteht, obgleich in sehr geringer Menge, wenn man den Aether durch einen trocknen Luftstrom entfernt.

cetyl gelbgefärbt; in der That, wenn man sie mit einer kleinen Menge Hydroxylaminchlorhydrat schüttelt, entfärben sie sich und liefern in dieser Weise Diacetyldioxim, das unter Sublimation bei 234° schmilzt. Wenn aller Aether entfernt ist, giesst man noch Wasser darauf, erhitzt einige Zeit die bräunliche, teigige Masse zum Sieden und sammelt nach dem Erkalten auf einem Filter das oben erwähnte Nitroderivat. Man extrahirt das Filtrat wiederholt mit Aether; die ätherische Lösung, getrocknet mit entwässertem Calciumchlorid und behandelt mit einem Chlorwasserstoffgasstrome, liefert das Chlorhydrat der Base. Dieses, erhitzt im Wasserbade, giebt endlich die freie Base, welche 25% des angewendeten Hydrazoxims beträgt.

Man stellt ebenfalls die Base mittelst gelben Quecksilberoxyds dar, wenn man 10 Grm. Diacetylhydrazoxim in ca. 100 Grm. getrockneten Chloroforms löst, in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben mit 30 Grm. gelben Quecksilberoxyds in zwei Portionen hinzufügt und erhitzt. Die Oxydation fängt sogleich an mit Wasserabspaltung, und wenn sie vollendet ist, d. h. nach 8—10 Stunden, destillirt man das Chloroform ab und extrahirt den Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser, welches ein unlösliches Harz zurücklässt. — Durch Verdunsten des Wassers auf dem Wasserbade erhält man die Base, die durch Thierkohle entfärbt wird. — Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren ca. 75% des angewandten Hydrazoxims.

Das 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazol bildet nach Umkrystallisiren aus Petroleumäther, worin es in der Kälte sehr wenig löslich ist, prachtvolle, manchmal mehrere Centimeter lange Prismen, die bei 92°—93° schmelzen.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
C	63,50	63,40 %	—
H	5,82	6,03 „	—
N	22,22	—	22,48 %.

Sein nach Beckmann aus der Erhöhung des Siedepunkts der ätherischen Lösung bestimmtes Molekulargewicht entspricht der einfachen Formel.

Concentration:	Beobachtete Erhöhung:	Molekulargewicht: Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
1,10	0,126°	189	185,1.

Es ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich, wenig löslich in Wasser. Bei gewöhnlichem Druck ist es nicht unzersetzt destillirbar. Es hat sehr schwache basische Eigenschaften; in Aether gelöst und mit einem Chlorwasserstoffstrom behandelt, liefert es ein Chlorhydrat, das bei 120° unter Zersetzung schmilzt. Dasselbe ist äusserst löslich in Wasser, durch welches es jedoch sehr rasch unter Abspaltung der Base zersetzt wird; in einem trocknen Raum verliert es langsam Chlorwasserstoffsäure. Mehrere Analysen beweisen, dass es die Formel $(CH_3)_2(C_2N_3O)C_6H_5 . HCl$ hat (berechnet: $Cl = 15{,}73\,\%$, gefunden $Cl = 14{,}88\,\%$; $14{,}92\,\%$), und dass folglich die Base einsäurig ist.

Das 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazol reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit Essigsäureanhydrid, noch mit Methyljodid; es liefert dagegen sehr leicht mit Salpetersäure ein Nitroderivat und mit Permanganat eine Carbonsäure.

Wenn man es mit Jodwasserstoffsäure (vom spec. Gew. 1,70) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt, oder wenn man es in alkoholischer Lösung durch nascirenden Wasserstoff (aus Zink und Chlorwasserstoffsäure) behandelt, so reducirt es sich zu Dimethylphenylosotriazol, $(CH_3)_2(C_2N_3)C_6H_5$, das unter gewöhnlichem Druck bei 255° unzersetzt destillirt, und durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol bildet es weisse Prismen von basischem Geruche, die bei 34°—35° schmelzen.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	69,36	69,36 %	—
H	6,35	6,69 „	—
N	24,27	—	24,05 %.

Um das Dimethylphenylosotriazol sicher identificiren zu können, habe ich es, nach von Pechmann's Angaben[1]), in sein Dinitroderivat verwandelt und habe gefunden, dass es genau bei 139° schmilzt.

Bei dieser Gelegenheit habe ich bemerkt, dass das Di-

[1]) Ann. Chem. 262, 307. 1891.

methylphenylosotriazol auch mit der käuflichen Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,37) sehr leicht nitrirt wird; in der That genügt es, dasselbe zu erhitzen, damit sofort eine feste Substanz abscheidet, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol (worin es sehr wenig löslich in der Wärme, und in der Kälte fast unlöslich ist) sehr feine, gelbe Nadeln bildet, die unter Sublimation bei 227° schmelzen. Es ist nichts anderes als Mononitrodimethylphenylosotriazol, $(CH_3)_2.(C_2N_3).C_6H_4.NO_2$.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	55,04	55,06 %	—
H	4,58	4,65 „	—
N	25,68	—	25,66 %.

Dieses Mononitroderivat ist auch fast unlöslich in den organischen Lösungsmitteln und ist mit dem Nitroderivat des Dimethylphenylosotriazols, das von Pechmann[1]) in der Wärme durch rauchende Salpetersäure und conc. Schwefelsäure erhielt und von ihm für ein Trinitroderivat gehalten wird, identisch.

Das 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazol bildet auch leicht ein Bromderivat, $C_{10}H_{10}N_3OBr$, das man durch Bromwasser bei gelinder Erwärmung erhält. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es sehr feine, kaum gelbliche Nadeln, die bei 109°—110° schmelzen.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_3OBr$:	Gefunden:
Br	29,85	30,04 %.

Es löst sich sehr leicht in Aceton, Benzol und Aether; schwer löslich ist es in der Kälte in Wasser und Ligroïn.

Mit Zink und Chlorwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung reducirt, liefert es ein Bromdimethylphenylosotriazol, $C_{10}H_{10}N_3Br$, das, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln bildet, die bei 152°—153° schmelzen.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_3Br$:	Gefunden:
Br	31,74	31,42 %.

Letzteres entsteht auch durch directe Einwirkung des Bromwassers auf Dimethylphenylosotriazol; es löst sich in der

[1]) A. a. O.

Wärme in Alkohol und Ligroïn und in der Kälte in allen anderen organischen Lösungsmitteln.

Es ist mit Wasserdampf flüchtig und in ihm, sowie in dem Bromderivat des 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazols ist das Brom wahrscheinlich an die Phenylgruppe gebunden.

2,3-Dimethyl-nitrophenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazol, $(CH_3)_2(C_2N_3O)C_6H_4.NO_2$. Man erhält es beim Lösen des 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazols in rauchender Salpetersäure; aus Alkohol umkrystallisirt (worin es wenig in der Wärme und sehr wenig in der Kälte löslich ist) bildet es feine, gelbe Nadeln, die bei 232°—233° schmelzen.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	51,28	51,56 %	—
H	4,23	4,55 „	—
N	23,93	—	24,04 %.

In Wasser und Petroleumäther ist es in der Kälte unlöslich, in Aceton und Benzol ist es wenig, in Chloroform sehr leicht löslich.

Dimethylamidophenylosotriazol, $(CH_3)_2(C_2N_3)C_6H_4NH_2$. Man stellt es so dar, dass man das 2,3-Dimethyl-nitrophenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazol, in Alkohol suspendirt, durch Zink und Chlorwasserstoffsäure reducirt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es kleine, kaum gefärbte Prismen, die bei 123°—124° schmelzen. Es ist wenig löslich in der Kälte in Wasser, Benzol und Ligroïn, sehr leicht löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln.

Sein bei Behandlung seiner ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas erhaltenes Chlorhydrat, $(CH_3)_2(C_2N_3)C_6H_4.NH_2.HCl$, ist eine weisse, nicht zerfliessliche Substanz, die sich bei 240° zersetzt.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_4Cl$:	Gefunden:
Cl	15,81	15,50 %.

Das Acetylderivat, $(CH_3)_2(C_2N_3).C_6H_4.NH(C_2H_3O)$, entsteht durch eine ziemlich plötzliche Reaction, wenn man

das Amidoderivat mit der gleichmolekularen Menge Essigsäureanhydrid vermischt; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es prachtvolle, bei 139° schmelzende Nadeln, welche ein Alkoholmolekül enthalten, das sie nach 3—4 Tagen im Vacuum oder nach einigen Stunden bei 100° verlieren.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_4O$:	Gefunden: 1.	2.
C	62,60	62,72 %	—
H	6,08	6,32 „	—
N	24,34	—	24,37 %.

In Wasser und Petroleumäther ist es unlöslich, in Benzol ist es wenig und in anderen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Methyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazol-carbonsäure, $CO_2H.CH_3.(C_2N_3O).C_6H_5$. Man stellt sie so dar, dass man 2 Grm. 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazol in Wasser löst und 100 Grm. von 5procent. Permanganatlösung allmählich hinzugefügt. — Die Reaction geschieht beim Erhitzen im Wasserbade; wenn sie vollendet ist, entfärbt man die Flüssigkeit durch Schwefligsäure und extrahirt mit Aether die Carbonsäure, die nach Umkrystallisiren aus Ligroïn oder aus Alkohol (worin sie ziemlich in der Wärme und wenig in der Kälte löslich ist) sehr feine, weisse, bei 93° schmelzende Nadeln bildet.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_3O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	54,79	54,76 %	—
H	4,10	4,37 „	—
N	19,17	—	19,01 %.

Sie ist ein wenig in Wasser, sehr leicht in Aether, Chloroform und Aceton löslich.

Verhalten des 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazols gegen Halogenwasserstoffsäuren.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazols gegen die Halogenwasserstoffsäuren.

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure. Wenn man das 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazol mit Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,20 in geschlossenem Rohr 3 Stunden lang auf 150° erhitzt, so erhält man einen chlorirten Stoff, welcher durch Behandeln mit Alkohol isolirt werden kann, und Dimethylphenylosotriazol, welch letzteres bei Verwandlung in sein bei 227° schmelzendes Mononitroderivat identificirt wurde.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O_2$:	Gefunden:
N	25,68	25,55 %.

Die chlorirte Verbindung, $(CH_3)_2(C_2N_3HCl)C_6H_5$, beträgt ca. 60 % des angewandten 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazols. Sie enthält ein Chlorwasserstoffsäuremolekül mehr als das Dimethylphenylosotriazol; dies ergiebt sich aus folgenden Stickstoff- und Chlorbestimmungen, und besonders aus ihrem chemischen Verhalten, denn wegen der Schwierigkeit, die man bei der Verbrennung der Substanz findet, haben die zahlreichen Elementaranalysen, die ich, sei es mit Kupferoxyd oder mit Bleichromat, gemacht habe, keine übereinstimmenden Resultate gegeben.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_3Cl$:	Gefunden: 1.	2.
N	20,04	19,98 %	—
Cl	16,94	—	16,80 %.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether bildet es weisse, bei 152° schmelzende Prismen. — Es siedet unzersetzt bei 285° und ist in Wasser unlöslich, wenig in der Wärme und sehr wenig löslich in der Kälte in Alkohol, Aether und Ligroïn. — Es ist ein wenig flüchtig mit dem Wasserdampf.

Es besitzt keine basische Beschaffenheit und reagirt weder mit Acetyl- oder Benzoylchlorid, noch mit Essigsäureanhydrid, oder mit salpetriger Säure. Durch Behandlung mit Zink und Chlorwasserstoffsäure oder Natrium und Alkohol bleibt es unverändert; wenn es im Gegentheil mit Jodwasserstoffsäure (vom spec. Gew. 1,70) und ein wenig rothem Phosphor mehrere Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt wird, so reducirt es

sich theilweise zu Dimethylphenylosotriazol; erhitzt man es mehrere Tage lang in geschlossenem Rohre mit alkoholischem Kalihydrat auf 150°, so bleibt es meistentheils unverändert, nur ein sehr geringer Theil verwandelt sich in Dimethylphenylosotriazol. In beiden Fällen wurde das letztere bei einer fractionirten Destillation durch einen Dampfstrom abgesondert und durch sein bei 227° schmelzendes Mononitroderivat identificirt.

Wenn das chlorhaltige Produkt mit käuflicher Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,37) erhitzt wird, so liefert es ein Nitroderivat, $(CH_3)_2(C_2N_3HCl)C_6H_4 . NO_2$, welches, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, lange, glänzende, schwach gelbliche, bei 116° schmelzende Nadeln bilden.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_4ClO_2$:	Gefunden: 1.	2.
N	22,00	22,31 %	—
Cl	13,96	—	13,71 %.

Dieses Nitroderivat ist sehr leicht löslich in Aether und Benzol, wenig löslich in der Kälte in Ligroïn.

Durch einstündige Erwärmung in geschlossenem Rohr auf 150° mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37 verliert es Chlorwasserstoffsäure und verwandelt sich in Mononitrodimethylphenylosotriazol, das bei 227° schmilzt. Erwärmt man es längere Zeit oder mit concentrirterer Säure, so oxydirt es sich.

Die chlorirte Verbindung besitzt auch die Fähigkeit, eine Carbonsäure, $CH_3 . CO_2H . (C_2N_3HCl)C_6H_5$, zu geben, die man erhält, wenn zu 10 Grm. Chlorderivat 20 Grm. Chromsäure in Essigsäurelösung allmählich hinzugefügt werden. Damit die Reaction beginnt, ist eine gelinde Erwärmung nöthig, dann geht die Reaction unter einer merkwürdigen Wärmeentwicklung vor sich. Man verdünnt alles endlich mit Wasser und behandelt die ausgeschiedene Substanz mit Salzsäure, um das unverändert gebliebene Chlorderivat zu eliminiren. Aus dem Filtrat wird die Carbonsäure durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gefällt, die aus einer Mischung von Alkohol und Wasser umkrystallisirt, weisse, bei 240°—242° unter Zersetzung schmelzende Prismen bildet. Die Elementaranalysen ergaben keine übereinstimmenden Zahlen.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_3O_2Cl$:	Gefunden: 1.	2.
N	17,53	17,76 %	—
Cl	14,82	—	15,00 %.

Diese Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser und Ligroïn.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure. Wenn man das 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazol mit Bromwasserstoffsäure (vom spec. Gew. 1,49) 3 Stunden lang auf 150° erhitzt, so erhält man mit Dimethylphenylosotriazol (das in oben erwähnter Weise identificirt wird) auch eine bromirte Verbindung, $(CH_3)_2(C_2N_3HBr)C_6H_5$, die aus Aether umkrystallisirt, weisse, bei 150°—151° schmelzende Prismen bildet.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_3Br$:	Gefunden:
Br	31,49	31,31 %.

Sie ist wenig löslich in der Kälte in Alkohol, Ligroïn und Aether, löslich in Chloroform.

Mit Salpetersäure erhitzt, liefert sie ein Nitroderivat, das ich nicht untersucht habe.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure. Ich habe schon in Betreff der Eigenschaften des 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazols gesagt, dass es durch Erwärmung am Rückflusskühler mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,70 zu Dimethylphenylosotriazol reducirt wird. Wird im Gegentheil im geschlossenen Rohr 3 Stunden lang auf 150° erhitzt, so entsteht ausser dem Dimethylphenylosotriazol auch eine Jodoverbindung, $(CH_3)_2(C_2N_3HJ)C_6H_5$, welche man von dem ersteren durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennt. Das Dimethylphenylosotriazol habe ich in diesem Falle direct durch seinen Schmelzp. 35° identificirt.

Die Jodoverbindung bildet weisse, bei 142° schmelzende Prismen und ist ziemlich löslich in der Wärme und wenig in der Kälte in Alkohol und Petroleumäther, sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_3J$:	Gefunden:
J	42,19	41,70 %.

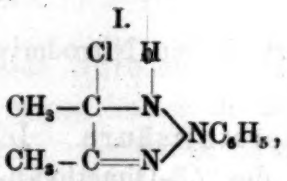
Sie löst sich rasch in der Kälte in conc. Salpetersäure, aber gleich nachher scheidet sich Jod ab, auch wenn man alles

mit Eis abkühlt. Bei dieser Reaction wird Jodwasserstoffsäure eliminirt, die mit der salpetrigen Säure freies Jod liefert; ausserdem wird Mononitrodimethylphenylosotriazol (das bei 237° schmilzt) gebildet. Die nämliche Reaction findet auch mit verdünnter Salpetersäure statt, aber in letzterem Falle ist eine gelinde Erwärmung nöthig.

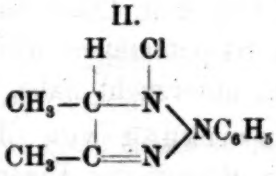
Auch mit alkoholischem Kalihydrat auf 150° im geschlossenen Rohr erhitzt, verliert die Jodverbindung Jodwasserstoffsäure und verwandelt sich theilweise in Dimethylphenylosotriazol.

Aus dem allgemeinen Verhalten der Halogenverbindungen, die man durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxy-pyrro-1,4-diazol erhält, ergiebt sich, dass jene mehr oder weniger leicht ein Halogenwasserstoffmolekül verlieren, um sich in Dimethylphenylosotriazol zu verwandeln. Von den beiden folgenden möglichen Constitutionsformeln:

I.



II.



ist die erste insofern wenig wahrscheinlich, da die Substanz die Imidogruppe nicht zu enthalten scheint, denn sie reagirt nicht mit den Säurechloriden; die zweite entspricht besser den Thatsachen.

Turin, Universitätslaboratorium.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXIII. Ueber eine neue Methode der Desinfection;

von

Reinhold Walther und Arthur Schlossmann.[1])

Allgemeiner Theil

von

A. Schlossmann.

Unter einer völligen Umwälzung aller bis dahin bestehenden Anschauungen über die Entstehung der Krankheiten haben die letzten 2 Decennien eine gewisse Klärung dieser Frage gebracht. Es hat sich nämlich durch das Entstehen und die Ausbildung einer völlig neuen Wissenschaft, der Bacteriologie, erweisen lassen, dass die grosse Mehrzahl aller Erkrankungen durch kleine specifische Lebewesen bedingt ist, die von der Aussenwelt, von der Umgebung aus Gelegenheit finden, in den Körper einzudringen und hier durch ihre Vermehrung die verschiedenartigen Krankheitsbilder hervorzurufen, die man seit mehr oder minder langer Zeit als bestimmte Infectionskrankheiten kennt. Vor seiner Geburt ist der Mensch, wie das Säugethier im Allgemeinen, vor der Berührung mit Mikroorganismen vollkommen abgeschlossen; die Placenta bildet für etwaige in den mütterlichen Kreislauf eingedrungene Keime einen Schutz, der in der Mehrzahl der Fälle genügt, das keimende Wesen vor Infection zu schützen. Dem Eindringen

---

[1]) Meinem werthen Collegen, Hrn. Privatdocent Dr. A. Schlossmann bin ich zu bestem Danke verpflichtet wegen der Uebernahme der Ausarbeitung des allgemeinen Theils der vorliegenden Publication. Ganz besonders danken möchte ich ihm auch an dieser Stelle für die grosse Mühewaltung und Ausdauer, die mit viel Unbequemlichkeit und Aufopferung verknüpft war, mit der er sich der bacteriologischen Controle der Versuche unterzog, ich habe es ihm nicht zum kleinsten Theile zu verdanken, dass die von mir erfundene Methode, über die später berichtet wird, für die Praxis ausreifen konnte. In gleicher Weise hat sich Herr Medicinalrath Hofrath Dr. W. Hesse um die Angelegenheit durch thatkräftige Unterstützung hoch verdient gemacht. Reinhold Walther.

von Keimen von der Scheide aus ist durch Vorhandensein der Eihäute vorgebeugt. So erfreut sich der Mensch vor der Geburt einer Umgebung, in der ihm durch Krankheitserreger relativ wenig Gefahren drohen. Schon mit dem Geburtsacte ändert sich dies völlig; bereits während desselben kann eine Ansteckung mit organisirten Krankheitserregern erfolgen, ja, eine solche gehört leider durchaus nicht zu den Seltenheiten (eitrige Augenentzündung der Neugeborenen). Ist das Kind erst geboren und von der Mutter losgelöst, so ist es der Berührung mit der keimschwangeren Aussenwelt und allen hierdurch bedingten Fährlichkeiten ausgesetzt. Denn sowohl die atmosphärische Luft als auch alle Gegenstände, mit denen wir in Berührung kommen, sind mit Keimen angefüllt. Mikroorganismen sind ubiquitär; glücklicher Weise repräsentiren aber nicht alle eine wirkliche Gefahr für den Menschen. Man theilt dieselben von diesem Gesichtspunkte aus ein in solche, die für das Leben des Menschen und der höheren Thiere keine directe Gefahr bedeuten, die saprophytischen Mikroorganismen, zu denen die meisten Fäulniss- und Gährungserreger zu rechnen sind, und in die directen Krankheitserreger, die pathogenen Mikroorganismen (thierpathogen, menschenpathogen). Alle pathogenen Mikroorganismen sind specifisch, d. h., die gleiche Art ruft stets ein und dieselbe Krankheit hervor. Wohl vermag sich diese in ihrem Verlaufe sehr verschiedenartig zu gestalten, je nach der Disposition und den individuellen Verhältnissen der befallenen Person, ja auch unter den äusseren Lebensbedingungen, unter denen die inficirenden Keime vor ihrem Eindringen in den menschlichen Körper gestanden haben, immer aber wird ein bestimmter Mikroorganismus auch eine und dieselbe Krankheit hervorrufen. So kann wohl der Diphtheriebacillus sich einmal primär ausschliesslich in der Bindehaut des Auges localisiren und hier eine membranöse Entzündung veranlassen, die in ihrem Verlaufe, ihrem Aeusseren nach absolut nichts mit der Krankheit zu thun zu haben scheint, die jedem unter dem Namen Diphtherie bekannt ist; eine solche Augenentzündung kann aber den Ausgangspunkt für eine ganze Epidemie werden, bei der alle Fälle typisch mit Rachen- und Kehlkopfdiphtherie erkranken, ohne dass die Augen im geringsten in Mitleidenschaft gezogen werden.

Die Ubiquität der Mikroorganismen im Allgemeinen hat die Frage auftauchen lassen, ob nicht die Keime für das Leben der höher organisirten Geschöpfe eine gewisse Nothwendigkeit bilden, und ob nicht die Existenzfähigkeit der letzteren geradezu von dem Vorhandensein dieser kleinsten Lebewesen abhängt. Nun wäre es durchaus irrig, in allen Mikroorganismen die ausgesprochenen Feinde des Menschengeschlechts zu sehen — wie wäre dies auch denkbar in einer Welt, in der wir sonst überall als oberstes Gesetz das der Zweckmässigkeit in Kraft sehen — es spielen im Gegentheil die Kleinlebewesen eine grosse und wichtige Rolle im Haushalt der Natur, aber zum Leben des Thieres nöthig und unumgänglich sind sie nicht. Die Untersuchungen von Nuttall und Thierfelder[1]) haben klar erwiesen, dass ein thierisches Leben ohne Bacterien sehr wohl möglich ist und dass sich Thiere, die man operativ zur Welt gebracht und dauernd sowohl in einer keimfreien Atmosphäre erhalten als auch mit sterilisirter Nahrung gefüttert hat, sich gut entwickeln können. Unter solchen Bedingungen, wie diese Versuchsthiere, lebt nun allerdings im Uebrigen kein Lebewesen, eine keimgefüllte Umgebung ermöglicht die Invasion in den Körper beständig. Diese Invasion kann vorzugsweise auf drei Wegen erfolgen, erstens durch die Atmungsorgane; dieses Weges bedient sich mit Vorliebe der Erreger der Tuberkulose, der Influenza sowie der Lungenentzündungen, zweitens durch den Verdauungskanal und drittens durch directes Eindringen in die Blutbahn, meist nach Verletzung der schützenden Hautdecke. Als Beispiel für die Infection durch die Verdauungswege seien die Cholera und der Unterleibstyphus, als Paradigma für eine Ansteckung direct in das Blut der Wundstarrkrampf und die Syphilis erwähnt. Ist es nun als ganz unzweifelhaft feststehend zu betrachten, dass der Mensch der Ansteckung mit allen diesen erwähnten und zahlreichen anderen Krankheiten nur durch das Eindringen von Keimen von aussen her anheimfällt, so ist der Gedanke naheliegend genug, die drohende Gefahr dadurch zu beseitigen, dass man die gefährlichen Keime unschädlich zu machen versucht.

Nachdem die ärztliche Wissenschaft trotz der zahlreichen

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 21, 109 u. 22, 62.

Mittel, die die Chemie auch in dieser Beziehung ihrer Schwesterwissenschaft an die Hand gegeben hat, immer mehr zu der Erkenntniss gekommen ist, dass die Heilung einer bereits bestehenden Krankheit weitaus schwieriger ist, als die Verhütung derselben, ist dieselbe immer mehr zu einer prophylaktischen geworden und heute gilt die Krankheitsverhütung als die wesentlichste, als die vornehmste Aufgabe des Arztes. Die Verhütung der Krankheit beruht aber in erster Linie darauf, dass man das Eindringen krankheitserregender Keime in den Körper verhindert. In der klaren Erkenntniss dieser Thatsachen, sowie in der hieraus gezogenen Schlussfolgerung ist als erster Semmelweiss bahnbrechend vorgegangen, indem er die Infection der Wöchnerinnen durch Abtötung der an den Händen der Aerzte und der Hebammen sich vorfindenden Keime lehrte. Als Abtötungsmittel diente ihm Chlorkalk. Es folgte Lister, der durch Einführung des antiseptischen Verbandes die Entwicklung der Chirurgie zu ihrer heutigen Höhe ermöglichte. Das Princip Lister's beruhte darauf, dass er durch ein chemisches Agens, die Carbolsäure, die Keime, die eventuell mit der gesetzten Wunde in Berührung kommen könnten, abtöten wollte. Es folgte dann die Entdeckung einer ganzen grossen Anzahl weiterer Mittel, die mit der Carbolsäure die keimtötende Eigenschaft theilten, ohne alle in gleichem Maasse giftig zu sein. Genauere Untersuchung der keimtötenden Qualität der verschiedenen Substanzen war inzwischen durch die bahnbrechenden Arbeiten Robert Koch's auf dem Gebiete der Bakteriologie möglich geworden. Es ist daher auch gelungen, die Gefahren der Infection bei chirurgischen Operationen, bei allen Eingriffen am Körper des Menschen, bei denen die schützende Haut durchtrennt wird, zu vermeiden, indem man das Eindringen von Keimen sicher hintenanhält. Auch in Bezug auf die Möglichkeit, durch Einverleiben virulenter Keime mittelst der Speisen die Gesundheit zu schädigen und das Leben zu gefährden, sind grosse Fortschritte der Hygieine zu verzeichnen. Die Verhältnisse erforderten hier von vornherein die Vermeidung aller Agentien, die für den menschlichen Organismus schädlich oder giftig sein konnten und man war somit auf die Abtötung der Kleinlebewesen durch thermische Einflüsse angewiesen oder man musste den freilich

problematischen Weg der mechanischen Filtration beschreiten. Ich erinnere in Bezug hierauf auf die zahlreichen Vorschläge, die darauf zielen, inficirtes Wasser in trinkbaren und unschädlichen Zustand zu versetzen und an die grossartigen Erfolge, die man durch Sterilisation der Milch nach dem Vorgehen von Soxhlet in der Säuglingsernährung erzielt hat. Sind somit die Fortschritte der Hygiene, die ja immer die Aufgabe im Auge haben muss, die schädlichen Keime vom Menschen möglichst fernzuhalten, vom besten Erfolge gekrönt, so sind dieselben doch in einer anderen Beziehung bis vor Kurzem recht geringe gewesen. Wir wissen, und das ist ein uralter Erfahrungssatz, dass Kranke, die an gewissen Krankheiten leiden, diese leicht auf ihre Umgebung übertragen, ja, dass die Wohnung, die ein solcher Kranker innegehabt hat, dass die Gebrauchsgegenstände, deren er sich bedient, dass die Wäsche, die Kleider, die er getragen, die Quelle weiterer Ansteckung werden können. Es sind freilich nur gewisse Krankheiten, die in dieser Weise, wenn auch in verschieden hohem Grade ansteckend wirken; gerade aber diese Infectionskrankheiten sind es, die ihre Opfer entweder in den kräftigstem, leistungsfähigsten Alter suchen oder aber Kinder ergreifen, deren nationalökonomischer Werth in den für ihre Aufziehung verausgabten Kosten und in der auf sie gesetzten Hoffnung beruht. Man kann nun heute die Gefahren, die eine an einer infectiösen Krankheit leidende Persönlichkeit für ihre Umgebung mit sich bringt, nicht dadurch beseitigen, dass man dieselbe, etwa wie in alten Zeiten die Aussätzigen, meidet und ihrem Schicksal überlässt. Im Gegentheil durch eine doppelt sorgfältige Pflege versucht man die Verbreitungsgefahr der Krankheit zu verhindern. Trotz der peinlichsten Genauigkeit hierin lässt es sich aber doch nicht vermeiden, dass die Krankheitserreger sich in der Wohnung und an den Gebrauchsgegenständen des Patienten ansammeln. Diese nach Beendigung der Krankheit zu vernichten, es unmöglich zu machen, dass Jemand, der mit dem Kranken vielleicht gar keine Beziehungen hat, ja ohne etwas von der Gefahr zu wissen, seine Wohnung bezieht, nunmehr angesteckt wird, gehört zu den wichtigsten Aufgaben der Hygiene. Hierfür Beispiele anzuführen, ist ein leichtes; weiss man doch, wie in einem Zimmer, in dem ein Kind an Diphtherie erkrankt war,

immer wieder Diphtherieerkrankungen vorzukommen pflegen. Eine Wohnung, die von einer tuberkulösen Person innegehabt worden ist, bietet leicht die Möglichkeit, dass ganz gesunde Personen, ganz besonders kleine Kinder, die sehr leicht hierfür empfänglich sind, sich inficiren. Kinder und auch Erwachsene, die ein Zimmer betreten, in dem ein Scharlachkranker gelegen hat, sind gefährdet, ebenfalls an Scharlach zu erkranken, ja, sie können ohne selbst zu erkranken, diesen Ansteckungsstoff mit sich aus dem inficirten Raume herausschleppen und so die Quelle einer neuen Verbreitung der Krankheit werden. Es ist nun ein berechtigtes Bestreben aller hierbei in Betracht kommenden Instanzen, in erster Linie der Aerzte und der Medicinalpolizeibehörden, dieser Weiterverbreitungsgefahr zu steuern. Das ist freilich bisher nur ein frommer Wunsch. Zwar wird dem behandelnden Arzte unter allen Umständen die Pflicht auferlegt, einen jeden ihm vorkommenden Fall einer ansteckenden Krankheit zur Anzeige zu bringen, die Möglichkeit die Weiterverbreitung des Ansteckungsstoffes zu verhüten, diesen abzutöten, ist damit nicht gegeben. Diese Unschädlichmachung des Ansteckungsstoffes, die Abtötung der Krankheitserreger bezeichnet man als Desinfection. Die Aufgabe der Desinfection, speciell der Wohnungsdesinfection ist es, alle in dem inficirten Quartier befindlichen Keime abzutöten. Ich betone hier bereits alle, da man nur dann sicher sein kann, wirklich auch alles sicher vernichtet zu haben, was eine Weiterverschleppung der Krankheit herbeiführen könnte. Kennen wir doch von manchen Krankheiten, ich erinnere nur an den Scharlach, die Natur des Krankheitserregers und seine biologischen Eigenschaften gar nicht. Nur dann kann uns das Desinfectionsverfahren eine beruhigende Sicherheit geben, wenn mit Hülfe desselben auch die widerstandsfähigsten unter den uns bekannten Mikroorganismen unschädlich gemacht werden.

Man muss daher von einer solchen Desinfectiosmethode verlangen, dass sie auch die in der Gartenerde sich vorfindenden Keime, mit ihren Dauerformen sterilisirt. Auch eine gewisse Tiefenwirkung muss dem desinficirenden Agens zukommen. Man hat in jüngster Zeit vielfach sich damit begnügt, als Testobjecte bei solchen Untersuchungen Fäden zu nehmen,

an denen man irgend welche pathogene Mikroorganismen angetrocknet hat und aus der Abtötung derselben den Schluss ziehen zu dürfen geglaubt, dass der betreffende Raum nun desinficirt sei. Das sind Trugschlüsse. In der Mehrzahl der Fälle und gerade in denjenigen, bei denen eine gründliche Desinfection am nöthigsten ist, handelt es sich um wenig soignirte, ja, mitunter sogar um im höchsten Grade vernachlässigte Proletarierwohnungen. Gerade während einer Krankheit wird die Reinhaltung der Wohnung noch mehr vernachlässigt. In den Glinzen des Fussbodens, in den Fugen der Thüren und Wände, in den Ecken und den schwer zugänglichen Stellen eines solchen Zimmers, da lagern sich, umgeben von anderen Abfallsubstanzen, von Staub und Schmutz die krankheitsübertragenden Materien ab. An sie heran, in sie herein muss die desinficirende Kraft dringen. Durch die Desinfection muss das Zimmer absolut steril gemacht werden, wenn wir uns mit dem Erfolge zufrieden geben sollen.

Gründlichkeit der Wirkung ist daher die erste Forderung, die wir an eine Desinfectionsmethode stellen müssen und zwar eine Gründlichkeit, die bis an die von uns gezogene Grenze kommt. Hiermit ist aber noch nicht etwa allen Anforderungen genügt. Fast ebenso wichtig wie die Gründlichkeit der Wirkung ist die Geschwindigkeit, in der dieselbe erzielt wird. Auszuschliessen in Bezug auf praktische Verwendbarkeit scheinen uns daher alle Maassnahmen, bei denen mit dem werthvollsten Gute, der Zeit, verschwenderisch umgegangen wird. Man rufe sich nur die Verhältnisse, wie sie in der Praxis liegen, ins Gedächtniss. Die zu desinficirende Wohnung umfasst in der grossen Mehrzahl der Fälle 2 Zimmer oder 1 Zimmer und eine Kammer, die von so vielen Menschen bewohnt werden, als eben hineingehen. Was soll mit den Menschen geschehen, während die Desinfection vorgenommen wird, wenn diese 24 Stunden lang oder noch länger dauert? Wo sollen die Bewohner hingehen, zu Nachbarn etwa, um diesen den Ansteckungsstoff in ihre Quartiere mitzuschleppen und gerade das zu erzielen, was vermieden werden soll? Der einzige Ausweg wäre eben dann nur der, die Insassen der zu desinficirenden Wohnung in eine besonders zu diesem Zwecke zu errichtende Anstalt zu bringen, wo dieselben bis zur Wieder-

beziehbarkeit ihrer Wohnung verquartiert werden. Das würde natürlich, abgesehen von den erhöhten Kosten, diese Einrichtung im höchsten Grade unbeliebt machen und den Widerstand gegen die behördlichen Entseuchungsmaassnahmen stark herausfordern. Etwas anders stellt sich die Frage in grösseren Logis, doch würde es auch hier lieber gesehen werden, wenn die Desinfection rascher beendet ist. Am wenigsten durch eine längere Dauer des Desinfectionsverfahrens würden Krankenhäuser betroffen werden. Dieselben verfügen ja, soweit sie wenigstens modernerer Einrichtung sind, stets über die nöthige Zahl Reserveräume, so dass sie nicht gezwungen sind, ein Zimmer, in dem ein Infectionskranker verpflegt worden ist, sofort wieder zu belegen. Die Einrichtung solcher Reserveräume hat sich eben deshalb nöthig gemacht, weil die Desinfection mit Sicherheit nicht in kurzer Zeit erzielt werden konnte. Könnte man die Desinfection abkürzen, so könnten die Räume zu einer Erhöhung der Belegzahl verwandt werden. Aus all' dem Angeführten ergiebt sich, dass die Wirkung des Entseuchungsverfahrens eine rapide sein muss, um die Durchführung in relativ kurzer Zeit zu ermöglichen. Je kürzer, desto besser natürlich, doch glaube ich, dass bei der praktischen Verwendung auch ein Verfahren noch als annehmbar zu bezeichnen sein dürfte, das 4—5 Stunden in Anspruch nimmt.

Neben der Intensität der Wirkung und der Schnelligkeit derselben kommt ein weiterer Umstand hinzu, dessen Erfüllung Grundbedingung für die Durchführbarkeit eines Desinfectionsverfahrens ist: dasselbe darf weder für die während der Desinfection in den Räumen verbleibenden Sachen eine dieselben in ihrem Werthe schädigende Eigenschaft haben noch auch etwa für die Bewohner dauernde Schädigung oder Belästigungen mit sich führen. Der letzte Punkt, der aber auch nicht übersehen werden darf, ist der der Kosten. Kommen nach unserer hygienischen Ansicht Geldopfer kaum in Betracht, wenn es sich darum handelt, Leben und Gesundheit von zahlreichen Individuen zu schützen, so muss in der Praxis doch auch mit der gerade in dieser Beziehung viel zu weit gehenden Sparsamkeit gerechnet werden. Die pecuniären Opfer, die jede einzelne Desinfection fordert, dürfen nicht allzu hohe sein, wenn man die Verwendung der Methode nicht von vornherein einschränken will.

Specieller Theil;

von

Reinhold Walther.

Die im vorhergehenden Abschnitt ausgesprochenen Gesichtspunkte sind von allgemeinem Interesse und heutzutage jedem Fachmann geläufig. Die von Lister inaugurirte Methode der Antisepsis und die moderne Asepsis in der Wundbehandlung vereinigen sich in der Erkenntniss, dass es leichter und daher rationeller sei, die Ursachen der Infection zu bekämpfen und die Ansteckung zu verhüten, als die ausgebrochene Krankheit zu bemeistern. Die auf diesem Specialfelde der medicinischen Wissenschaft erreichten glänzenden Erfolge feuerten dazu an, das Princip der Prophylaxis alsbald auch für das allgemeine Leben nutzbar zu machen. Aus der Ermöglichung einer bequemen und sicheren Desinfection konnte man die Hoffnung schöpfen, ein Mittel zur Abwehr der pathogenen Mikroparasiten und somit eine Stütze für die Lebenserhaltung zu finden.

Aber alle optimistischen Erwartungen konnten bis jetzt nur zum geringsten Theil erfüllt werden. Sucht man nach den Ursachen dieser Misserfolge, so wird man bald erkennen, dass nur die Unzulänglichkeit der Anforderungen und die hiermit Hand in Hand gehende Unzulänglichkeit der Ausführungen von Desinfectionen die Schuld trägt.

Als oberste Prohibitivmassregel für eine Infection gilt die Reinlichkeit, leider ist es auch den gesittetsten Menschen unmöglich, sich und seine Umgebung im Raume vom Schmutz absolut frei zu halten. In der Unreinlichkeit der niederen Klassen der indischen Eingeborenen, in der Unsauberkeit ihrer primitiven Wohnungsverhältnisse liegt der Grund zu den perenirenden Choleraepidemien. Gegen diese menschliche Schwäche jener Bevölkerungsklassen kann selbstverständlich keine ideale Kraft etwas ausrichten, ganze Häuserquartiere mussten niedergerissen und ausgebrannt werden, um den schlimmsten Choleraherden beizukommen. Doch auch in den besten, modernsten und reinlichsten Wohnungen, in den saubersten Hofräumen und Kellern bieten sich in Schmutz- und Staubanhäufungen genugsam Brutstätten für pathogene Mikro-

organismen. Durch reichlich verwendete Draperien, Fenster- und Thürverhänge, durch Verlegungen der Tapeten und vor Allem in den unvermeidlichen Ritzen der Fussböden etc. sind für Ansiedlungen von Krankheitskeimen die Bedingungen gegeben und solche Bedingungen kann Reinlichkeit allein nicht absolut unschädlich machen. Als gute Unterstützung der mechanischen Reinigung hat man empfohlen und vielfach auch ausgeübt das Abreiben der Wände, Tapeten etc. mit nicht allzutrocknem Brod. Da die Mikroorganismen von nur halbwegs feuchten Gegenständen nicht abkommen können, so bleiben dieselben auch hierbei am Brode haften und können nach Beendigung der Procedur durch Feuer bequem vernichtet werden. Aber dennoch ist diese Methode sehr fragwürdiger Natur, die Verkrümelung des Brodes ist nicht zu vermeiden und diese vollständig zu sammeln, dürfte recht schwer halten.

Ueber eine reine Oberflächenwirkung geht diese Methode naturgemäss nicht hinaus und so bleibt sie anderseitig naturgemäss unwirksam. Ecken und Spalten, selbst geringe Vertiefungen wird man nicht bearbeiten können; wie schwer es ist, durch einfache reinigende Waschungen selbst nur die Hand steril zu bekommen, weiss jeder Arzt. Zudem ist zwischen der Sterilisirbarkeit des menschlichen Aeussern, der Wäsche und sonstigen waschbaren Kleidungsstücken und der Desinfection des Raumes ein grosser Abstand in der Möglichkeit der Durchführung. Es ist auch nothwendig, nicht nur die rein menschlichen Verhältnisse rücksichtlich ihrer Desinficirbarkeit zu betrachten, wir haben epidemische Thierkrankheiten genug, die unsere Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Die Gründe der Entstehung dieser sind aber dieselben wie beim Menschen; langen hier die mechanischen Mittel nicht zu, so werden sie erst recht nutzlos in ihrer Verwendung bei jenen.

Wir resumiren deshalb dahin: die intensivste Reinhaltung, die jedem gesitteten Menschen für sich und seine Umgebung als selbstverständlich erscheint, ist das vernunftgemässeste Prohibitivmittel gegenüber den Annäherungsversuchen der Mikroparasiten, sie ist demgemäss unter allen Umständen die beste Unterstützung für eine Desinfection, aber in diesem Wirkungsgrad erschöpft sich diese Methode.

Die Sterilisirung der Wäsche, Kleidungsstücke, Betten etc. lässt sich sehr sicher durch Erhitzen derselben im geschlossenen Raume mit und ohne Wasserdampf bei einer Temperatur von 100°—110° erzielen. Da pflanzliche und thierische Fasern bekanntlich schlechte Wärmeleiter sind, so geht die gleichmässige Durchwärmung auf diese Temperaturgrade etwas langsam vor sich. Exacter sind die Resultate, wenn strömender Wasserdampf von 100°—120° benutzt werden kann, derselbe trägt ziemlich rasch und zuverlässig die verlangte Hitze bis in innersten Theile der zu desinficirenden Gegenstände, selbst durch meterdicke, verschnürte Baumwollballen und dergleichen. Die Folgen dieser etwas derben Behandlung sind freilich wenig willkommener Art, durch die Einwirkung der Hitze und des Wasserdampfes verziehen sich z. B. die Kleidungsstücke häufig total. Hosen werden zu kurz, Röcke zu eng, Stiefel zu eng, hart und brüchig. Man kann hieraus schon abschätzen, dass diese thermische Methode der Desinfection mit grossen materiellen Schäden verknüpft ist, namentlich, wenn in Zeiten herrschender überseeischer Epidemien wegen Arbeitshäufung keine allzu grosse Sorgsamkeit der Ausübung dieser Desinfectionsart gewidmet werden kann. Doch ist dieselbe für viele Umstände durch keine andere Abart der Keimabtötung zu ersetzen, da sie ausgesprochene Tiefenwirkung besitzt. Wird die thermische Methode bei einzeln auftauchenden infectiösen Krankheiten wie Typhus, Lepra etc. herangezogen, so wird sich die Ueberführung des oben charakterisirten Materials in besondere, manchmal nicht eben leicht zu erreichende Desinfectionsanstalten als unumgänglich erweisen. Hierin liegt eine markante Unbequemlichkeit, man entschliesst sich deshalb, namentlich auf dem Lande, eher zu einer Verbrennung dieser Sachen als zum Transport, um so mehr, da schon geringe Sorglosigkeit bei der Ueberführung die grösste Gefahr für noch gesunde Gegenden bedeutet. Aber der endliche Effect dieser Desinfectionsweise bleibt immer fraglich, so lange nicht der inficirte Raum mit seinen Infectionsherden zuverlässig behandelt werden kann, die thermische Methode kann jedoch selbst nicht hierzu herangezogen werden, die Versuche mussten bald eingestellt werden, der Schaden war zu gross, der Effect zu gering.

Die Chemie hat uns in den letzten Jahrzehnten Mittel von ausgeprägt bactericider Wirkung genug gegeben, die also als solche zur Desinfection herangezogen werden könnten, aber nicht jeder dieser Körper ist a priori geeignet. Die vielfach in der Wundbehandlung gebrauchten antiseptischen Stoffe, Sublimat, Jodoform, ferner Phenole und deren Abkömmlinge sind wirkungsvolle Gifte für Mikroben und Schimmelpilze, aber auch für den Menschen. Ihre bactericide Kraft ist häufig specifisch, d. h. ein Mittel hat gegen eine bestimmte Gattung der Mikroparasiten grössere bactericide Affinität wie gegen eine andere Art, so versagt beispielsweise Carbolsäure gegen Schimmelpilze, während sie ein kräftiges Bacteriengift vorstellt, beim Campher wenden sich die Verhältnisse in das Gegentheil. Für den menschlichen Körper ist Phenol ein Gift, Campher viel weniger, als Desinficiens für unsere speciellen Zwecke wäre also weder Campher noch Carbolsäure geeignet. Während man in der chirurgischen Praxis selbst mit den stärksten Antisepticis ohne Bedenken hantirt, wird man diesem doch Rechnung tragen müssen, wenn es gälte, die Wände von Wohnzimmern mit Sublimatlösungen abzuwaschen, oder hierzu grosse Mengen von Phenol zu benutzen, bei welchem letzteren neben der Giftigkeit auch der dauernde übele Geruch des behandelten Objects als wenig erquicklich anzusehen sein wird.

Von Robert Koch ist die Verwendung von Kalkmilch oder Kalkwasser zu Abwaschungen der Wände warm empfohlen worden. Man hat in der Praxis damit gute Dienste leisten können, aber die Ansprüche mussten doch theilweise unbefriedigt bleiben, da Kalkmilch wie die Lösung irgend eines anderen sinngemässen Stoffes immer nur ein ausgeprägtes Flächenmittel vorstellen wird. Man wird theilweise die Wände der Wohnräume von Proletariern gut mit dieser Kalksuspension anstreichen können, indem man damit sogar noch den angenehmen Nebenzweck des Weissens verbindet, aber es geht naturgemäss nicht an, das Aeussere und Innere der Schränke und Kommoden etc. in gleicher Weise zu benetzen.

Eine besondere Art der Verwendung antiseptischer Mittel hat schon frühzeitig Lister angegeben, indem er Carbollösungen im Zimmer versprühte und so eine Durchschwängerung des Raumes mit den Gasen dieses Mittels herbeiführte. Die Ver-

suche, die Krankheitserreger, oder besser gesagt, die Ursache der Ansteckung, da man die Krankheitserreger noch nicht allzulange kennt, durch Räucherungen zu bekämpfen, sind zwar uralt, aber die Versuche, auf rationell wissenschaftlicher Basis die Desinfection mit Hülfe dieser Modification auszubilden, datiren erst seit kurzer Zeit.

An und für sich scheint die Methode, die antiseptischen Stoffe im gasförmigen Zustande, resp. antiseptische Gase zu benutzen, sehr naheliegend, am ehesten wird diese Form der Desinfection die Gewähr geben, dass die keimtötenden Materialien an alle Theile und an alle Orte des Raumes hingelangen. Allein wir besitzen heut zu Tage noch keine Methode der Desinfection in dieser Art, die ungetheilten Beifall und widerspruchslose Anerkennung gefunden hätte und dieses Factum ist Beweis genug, dass die Sache nicht so einfach ist, wie sie auf den ersten Blick hin erscheint. Eine ganze Reihe von Gasen kann wegen zu grosser Giftigkeit, wegen allzu energischer chemischer Activität und anderseitig auch aus rein physikalischen Gründen gar nicht herangezogen werden. Aus der Praxis hat sich ausserdem ergeben, dass die gasförmigen Desinficientien nicht wirken oder wenigstens nur untergeordnete Wirksamkeit ausüben, wenn die Luft im Raume eines mehr oder weniger grossen Minimalgehaltes an Feuchtigkeit entbehrt. Der Causalconnex hierfür liegt theils in chemischen, theils in physikalischen Verhältnissen.

Man hat dennoch versucht, Sublimatlösungen durch Apparate zu versprühen und so den Raum mit fein vertheiltem Quecksilberchlorid zu erfüllen, man hoffte, dass das stärkste Antisepticum, das uns gegenwärtig zur Verfügung steht, auch hierbei intensive Wirkung ausüben würde. Aber die Erfolge waren recht gering, überraschend gering, aber das Resultat wird durchsichtig, wenn wir folgende Erwägungen anstellen:

Ebenso wie eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid bei freiwilliger Verdunstung unter Bildung gasförmigen Wasserdampfes festes Sublimat zur Ausscheidung kommen lässt, findet dieser Vorgang bei der Versprühung wegen der feinen Vertheilung der Lösung statt, aber hierbei in kürzester Zeit. Der zu desinficirende Raum ist also nach einiger Zeit erfüllt mit Wasserdampf in unsichtbar gasförmigem Zustande und zugleich

mit feinst vertheilten Sublimatpartikelchen. Der gegen Luft specifisch leichtere Wasserdampf wird in die Höhe steigen, die Sublimattheilchen werden sich zu Boden senken, nur die allerkleinsten Theilchen werden sich für einige Zeit schwebend erhalten. Auf ihrem Weg nun werden sie Gelegenheit haben, sich auf Gegenstände auflagern zu können, aber damit ist die Function des Sublimats inhibirt, denn auch hier gilt der Grundsatz: corpora non agunt nisi soluta. Giebt es der Zufall, dass Quecksilberchlorid in Berührung kommt mit feuchtem Protoplasma (z. B. noch nicht eingetrocknetes Sputum), so wird in diesem Einzelfalle immerhin Lösung und damit Wirkung eintreten. Man nehme von Schmutz zusammengebackene starke Leinwand als Object an, wie wäre es hier möglich, dass die durch die ganze Schicht vorhandenen Mikrobencolonien durch das Sublimatpulver desinfectorisch angegriffen werden könnten? Von dieser Ueberlegung bis zu der aus ihr hervorgehenden Schlussfolgerung ist nur ein kurzer Schritt: man feuchte alle Gegenstände im Raume derartig an, dass das auffallende Desinfectionsmaterial Gelegenheit findet, sich lösen und somit die Körper durchdringen zu können. Man erzielt so wenigstens einen gewissen Effect und vielleicht eine Tiefenwirkung in Schmutz und dergleichen für einen Millimeter. Grössere Tiefenwirkung wird man auch bei einer so modificirten Methode nicht erwarten können, das Durchdringen von Betten, Matratzen etc. wird sich als unmöglich erweisen, aber als Unterstützung bliebe hierfür immer noch die thermische Methode in Reserve, denn was uns noth thut, ist vor allem eine Raumdesinfection. Wenn zur Illustrirung der Verhältnisse gerade das stärkste Gift, das Sublimat, gewählt wurde, so gehen wir vielleicht damit aus der Allgemeinheit heraus, aber principiell ist es in den bewussten Punkten vollkommen gleich, ob Quecksilbersalz oder Phenol etc. in Lösung derartig benutzt wird.

Als desinficirende Gase haben Verwendung gefunden: Chlor- und Bromgas, schweflige Säure und neuerdings Formaldehyd. Bei Benutzung von Gasen im Allgemeinen sollte als Regel gelten, dass das specifische Gewicht derselben nicht allzu verschieden von dem der Luft sei, denn ein leichteres Gas wird nach oben steigen und die unteren Raumpartien, wie

Fussboden, Standräume der Kommoden und Schränke unbeeinflusst lassen. Ein schweres Gas wird diese ungünstigen Eigenschaften in umgekehrter Weise zu eigen haben, die Ecken der Decke, deren Stuckarbeiten etc. sind gleichfalls mit Bacterien besetzt. Chlor- und Bromgas sind specifisch schwerer als Luft und obgleich auch ihre chemische Affinität überstark ausgebildet ist, so dass ihre Anwendung schwer wiegende Uebelstände im Gefolge hat, sind dennoch beide Gase zu Desinfectionszwecken herangezogen worden. Mehr Bedeutung als diese Gase hat schweflige Säure gewonnen. Ihre physiologischen Wirkungen sind weniger schroffe für den Menschen als die der vorher erwähnten Gase, sie sind aber immerhin noch merklich genug, um das Arbeiten mit ihr als wenig erquicklich erscheinen zu lassen. Der chemische Einfluss ist gleichfalls geringer, aber auch ihre keimtötende Eigenschaft, zudem ist sie schwerer als Luft. Aber schweflige Säure hat den angenehmen Vortheil für sich, sich in Form ihres Ausgangsmaterials, als Schwefel, leicht beschaffen und sich leicht daraus entwickeln zu lassen. Ihre bactericide Wirksamkeit, die eine recht geringe ist, beruht in ihrem Bestreben, in Schwefelsäure überzugehen und so reducirend zu wirken, indem zugleich die so gebildete Schwefelsäure corrodirend wirkt. Die Desinfection wurde so ausgeübt, dass man in den Räumen, deren Fenster, Thüren, Ofenklappen etc. gut geschlossen waren, Schwefel zum Verbrennen brachte, der in Form von Schwefelfäden oder in Substanz in Schalen gebettet zur Entzündung gebracht wurde. Diese Methode der Ausräucherung wurde eine ganze Zeit lang mit Vorliebe ausgeübt, bis von berufener Seite energisch Front gegen diese Unsitte gemacht wurde. Das geringfügige bactericide Resultat, das so erzielt werden konnte, musste jedem Fachmann einleuchten und so waren und blieben die Versuche der Desinfection mit schwefliger Säure eine wissenschaftliche Spielerei. Gärtner sagt (im Handbuch der speciellen Therapie von Penzoldt und Stintzing S. 77):

„Wenn jetzt bei unseren Kenntnissen von Krankheitserregern und Desinfection Aerzte fortfahren in der Weise mittelst Gasen zu desinficiren, dass sie, wie das früher üblich war, ein Schälchen mit einigen Stücken Stangenschwefel in die Stube stellen und den Schwefel anzünden oder eine Schale

mit Chlorkalk füllen und darüber eine kleine Flasche mit Salzsäure entleeren oder etwas Brom entwickeln, so ist das entweder ein Zeichen von geringer Bekanntschaft mit den Fortschritten der Wissenschaft oder von Unehrlichkeit gegen sich und das Publikum".

Wir dürfen allerdings nicht ausser Acht lassen, dass die Anforderungen an eine Desinfection früher recht geringe waren und dass man auch heutzutage sich mit Halbheiten begnügt, weil man der Thatsache Concessionen macht, dass wir überhaupt bis jetzt keine leistungsfähige Methode besitzen.

Behring sagt, indem er theilweise R. Koch's Ansichten wiedergiebt: „Was von einer ausreichenden Desinfection verlangt wird, lässt sich kurz zusammenfassen. Eine Desinfection ist nur dann als thatsächlich erfolgt anzusehen, wenn die in Frage kommenden specifischen Infectionsstoffe zerstört sind, wenn speciell bei Bacterienkrankheiten die Bacterien und falls dieselben Dauerformen besitzen auch diese in dem Desinfectionsobject zerstört sind." Behring fügt dem hinzu: „Man würde über das Ziel hinausgehen, wenn man auch hier überall zu Desinfectionszwecken nur solche Mittel nehmen wollte, welche Milzbrandsporen oder gar noch widerstandsfähigere Dauerformen, wie wir sie in der Erde und auf Kartoffeln finden, abzutöten im Stande wären. Wir wissen jetzt einerseits, dass noch widerstandsfähigere Dauerformen existiren als die früher untersuchten Milzbrandsporen, und wo es sich um die Desinfection von sporenhaltigem Infectionsmaterial handelt, sind die Anforderungen jetzt so weit erhöht, dass selbst starke Sublimatlösungen und 5procent. Carbolsäure denselben nicht immer genügen, und so können jetzt mit vollständigem Vertrauen zur Abwehr dieser Krankheiten auch solche Mittel Verwendung finden, die den Anforderungen, alle, auch die widerstandsfähigsten Bacterienkeime zu töten, nicht entsprechen, wenn sie nur die im speciellen Fall in Frage kommenden Infectionskeime mit Sicherheit vernichten".

Dieser Standpunkt kann jedoch nicht allgemeinen Beifall finden, denn übergrosse Complicationen wären das Endresultat der Verfolgung obigen Gesichtspunktes. In jeder Wissenschaft ist der Gang ihrer Entwicklung, dass ihre Gesetze nicht a priori klar vor Augen liegen, aus einer Unzahl von theils recht

heterogenen Beobachtungen und Versuchen ringen sich complicirte Anschauungen zu einfachen hindurch. So ist das Ziel unseres wissenschaftlichen Strebens Vereinfachung. Der tiefe Unterschied zwischen dem Charakter der Desinfection mittelst schwefliger Säure und deren praktischen Handhabung, die schon oben eine so scharfe Abwehr erfuhr, und den strengen Anforderungen der Wissenschaft, wie sie immerhin in den Worten R. Koch's und Behring's ausgesprochen liegen, tritt markant vor Augen.

Wie schon im allgemeinen Theil ausgeführt wurde, kennen wir von manchen Infectionskrankheiten vorläufig die Erreger noch nicht; wenn auch unwahrscheinlich, so ist es dennoch nicht ausgeschlossen, dass diese selbst oder doch eventuelle „Dauerformen" sehr resistent sind. So ist es demnach praktischer, die Forderung aufrecht zu erhalten, eine Desinfectionsmethode müsse unter Umständen alle Keime abtöten.

Gelänge es, eine solche zu erreichen, so kann diese immerhin den jeweiligen Bedürfnissen angepasst werden und beliebig in den Leistungen heruntergeschraubt werden, während ein Verfahren, das nur Halbes leistet, stets unzuverlässig bleiben wird, und in schwierigen Fällen — zu diesen werden wohl 99% aller Fälle überhaupt gehören — versagen wird. Aber Halbheiten können in der Desinfectionspraxis nicht nur nutzlos sein, sondern können sogar gefährlich werden.

Als man die bactericide Wirkung des Formaldehyds erkannte, hat man alsbald auch dieses Gas zur Desinfection im Raume herangezogen. Dasselbe hat mehrere Eigenschaften, die es ganz besonders werthvoll für diesen Zweck machen. In chemischer Hinsicht ist es ganz besonders reactionsfähig, greift aber die Stoffe, die uns umgeben, nicht an, verändert keine Farben etc. Es zeigt die Neigung, mit Eiweiss in Verbindung zu treten, ohne dieses zu coaguliren, ja verhindert sogar selbst in geringerem Procentsatz die Gerinnbarkeit des vitalen Eiweisses durch Hitze. Ohne Zweifel darf in dieser Verbindungsfähigkeit des Formaldehyds mit Eiweiss die keimtötende Intensität desselben als begründet angesprochen werden. Dabei ist es dennoch für höhere Lebewesen kein ausgesprochenes Gift. Das specifische Gewicht ist ungefähr das der Luft, es besitzt keinen eigentlichen Geruch im strengen Sinne des Wortes,

der Handelspreis ist ein mässiger. Der Formaldehyd wird durch partielle Oxydation des Methylalkohols erzeugt, das Gas löst sich bis zu einer 40 procent. Lösung in Wasser. Unter gewissen Umständen — so bei Wassermangel — polymerisirt sich bekanntlich der Formaldehyd zu Paraformaldehyd, resp. Trioxymethylen, es ist nicht ausgeschlossen, dass die käufliche 40procent. Lösung schon beträchtliche Mengen an Paraformaldehyd gelöst enthält. Der Paraformaldehyd soll bedeutend weniger bactericid sein als der Formaldehyd, dem Trioxymethylen scheint diese Eigenschaft nahezu ganz zu mangeln. Zur Erfüllung des Raumes mit Formaldehydgas nahm man die sog. Formaldehydlampen, welche alle auf dasselbe Princip basirten, wonach Methylakoholdämpfe, mit Luft untermischt, an glühendem Platin vorbeigeleitet werden, wobei durch Contactwirkung die partielle Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd erfolgte. Es existirt eine übergrosse Zahl solcher Lampenconstructionen aus dem Anfang der neunziger Jahre, die bekanntesten sind die von Krell, von Cambier und Brochet, ferner von Dieudonné. Die Wirkungen, die erzielt wurden, waren in den Augen der damals noch nicht eben verwöhnten Fachkreise theils recht befriedigend, theils ungenügend. Häufig wurde der Fall constatirt, dass bei einem Versuche ein gewisses Resultat erzielt wurde, während bei einem wiederholten Versuche, trotzdem hierbei absichtlich mehr Methylalkohol verbrannt war, scheinbar also mehr Formaldehyd im Raume vorhanden war, als das erste Mal, die Effecte dennoch viel ungünstiger ausfielen. Das Verfahren war demnach unzuverlässig und es konnten zwei Gründe hierfür ins Feld geführt werden, erstens das ungleichmässige Functioniren der Lampen — trotz des Mehrverbrauchs an Methylalkohol konnte doch weniger Formaldehyd erzeugt worden sein — und zweitens Mangel an Feuchtigkeit. Im Vorhergehenden ist ausgeführt, welche Rolle im Allgemeinen die Feuchtigkeit bei Desinfectionen spielt, hier kam noch hinzu, dass Mangel daran die Polymerisirung zu unwirksamer Substanz herbeiführt.

Die Versuche, Formaldehyd für die Desinfectionssache nutzbar zu machen, traten erst dann in ein ernstes wissenschaftliches Stadium, als Trillat das Princip der Lampen verliess und den Aldehyd aus der wässrigen, käuflichen Lösung

desselben entwickelte. Diese letztere wurde in eisernen Bomben unter mehreren Atmosphären Druck erhitzt und nach Erreichung einer bestimmten Dampfspannung durch Oeffnung des Ventils zur Verdampfung, resp. Vergasung gebracht. Da hierbei der Uebelstand auftrat, dass sich in der Bombe fester Paraformaldehyd abschied, so suchte dies Trillat durch Zusatz von Salzen der Alkalien und Erdalkalien, wie Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium[1]) zu verhindern. Offenbar liess sich hierdurch die Temperatur des Bombeninhalts um etwas erhöhen, anderseitig wurde die Wirkung des sogenannten Aussalzens hervorgerufen, die bei den Arbeitsmethoden der synthetischen organischen Chemie so ausgezeichnete Dienste leistet. Ein Trillat'scher Apparat kommt auf etwa 300 Mk. zu stehen, er findet ausserhalb des Zimmers seine Aufstellung und die Gase werden durch Durchbohrungen in der Thür in das Innere geleitet, Fenster und Thüren sind möglichst hermetisch zu schliessen, die Dauer der Desinfection ist gewöhnlich 24 Stunden. Die Versuchsresultate waren anfangs recht schwankend, da man erst durch die Erfahrung zur Erkenntniss gelangte, dass unter dem Einflusse des meistentheils verwendeten Chlorcalciums sich der Formaldehyd mit dem in der käuflichen Lösung stets vorhandenen Methylalkohol zu unwirksamem Methylal umsetzt.

Die sowohl in Frankreich wie in Deutschland ausgeführten Versuche haben Folgendes ergeben: „Es gelang innerhalb von durchschnittlich 5 Stunden alle pathogenen Keime (u. A. Milzbrandsporen, Staphylococcus, Diphtheriebacillen, Tuberkelbacillen) abzutöten, soweit sie den Dämpfen zugänglich waren. Eine Wirkung blieb jedoch ganz oder theilweise aus, wenn die zu vernichtenden Keime sich in Rocktaschen, mitten in Matratzen, kurz an schwer zugänglichen Stellen befanden. Anffallend gut war auch hier (sc. wie bei Anwendung von Formaldehydlampen) die Wirkung tuberkulösem Sputum gegenüber.[2]) Diese Erfahrungen wurden von verschiedenen Seiten bestätigt, weshalb sich das Trillat'sche Verfahren als ein solches documentirt, welches nicht allzu hoch gespannter Oberflächendesinfection genügt. Allein ein solches Resultat ist für

[1]) D.R.P. Nr. 91712. Kl. 12.

[2]) Kurt Walter, Zeitschr. für Hygieine u. Infectionskrankheiten, 26, 3, 461.

die Praxis, wie wir gesehen haben, vollkommen ungenügend, es muss gefordert werden, dass auch Staub- und Schmutzschichten von einigen Millimeter Höhe (den ausgefüllten Bodenritzen entsprechend) sterilisirt werden. Die ganze Desinfection aber wird illusorisch, wenn nur die am günstigsten postirten Objecte der Einwirkung verfallen. Es möge hier zugleich darauf hingewiesen werden, dass der hermetische Abschluss von Fenstern, Oefen- und Zimmerthüren einen nicht zu unterschätzenden Nachtheil mit sich bringt. Formaldehydgas besitzt dieselbe specifische Schwere wie die Luft, aber unter diesen Bedingungen des Abschlusses mangelt es an Veranlassungen zur Circulation und somit daran, dass das Desinficiens in alle Ecken und Fugen des unteren oder des oberen Raumes vertheilt werde. Rosenberg beschränkt sich darauf, in offenen Gefässen die mit 5% Menthol versetzte Formaldehydlösung zu verkochen.

Aus neuester Zeit stammt das Schering'sche Verfahren: fester, polymerer Formaldehyd, welcher sich in einer Höhlung aus Drahtnetz befindet, wird durch eine untergesetzte brennende Spirituslampe zum Vergasen gebracht. Die emporsteigenden Verbrennungsgase des Spiritus, die aus Wasserdampf und Kohlensäure bestehen, nehmen die Formaldehydgase mit fort und bewirken eine rasche Ausbreitung derselben nach oben. Der Formaldehyd wird von der Firma in Form 1 Grm. schwerer Pastillen in den Handel gebracht, die Durchführung der Desinfection ist sehr einfach und handlich, doch leidet dies Verfahren an dem ausschlaggebenden Fehler, absolut ungenügend zu sein. Die Dauer der Einwirkung soll 24 Stunden währen, Fenster und sonstige Oeffnungen sind auch hierbei selbstverständlich gut zu verschliessen. Man soll auf 1 Kbmtr. Raum zwei Pastillen nehmen. Da die Verbrennungsgase die Formaldehydgase direct nach oben führen und Circulationsantriebe nicht vorliegen, so wird die untere Partie des Raumes kaum beeinflusst werden. Das Urtheil über das Schering'-Verfahren geht dahin, „dass die Wirkungen nur dann gute sein sollen, falls die Objecte so aufgehängt werden, dass sie von den Dämpfen umspült werden können". Aus eigener Erfahrung kann Verfasser dieser Abhandlung dieses Urtheil vollauf bestätigen. Die Schering'sche Methode documentirt

sich so als ein für den Allgemeinverkauf eingerichtetes, aber ungünstig modificirtes Verfahren, welches als ein Rückschritt gegenüber den Bestrebungen Trillat's einzuschätzen ist.

Wir können also dahin resumiren, dass von allen bis jetzt existirenden Desinfectionsvorschriften diejenigen von Trillat mittelst Formaldehyd den wissenschaftlichen Anforderungen in ernster Weise zu genügen sucht, dass aber die Effecte der Methode nicht hinreichen, um sie zuverlässig erscheinen zu lassen.

Man erinnere sich, dass wir bis jetzt immer nur menschliche Verhältnisse in Betracht gezogen haben. Es ist aber ein Umstand von grösster volkswirthschaftlicher Bedeutung im Auge zu behalten: die epidemischen Erkrankungen unserer Hausthiere erfordern dringend gleichfalls ein Desinfectionsverfahren zu ihrer Bekämpfung; dass ein solches ein wesentlich rigoroseres sein muss als diejenigen, die uns bis jetzt bekannt geworden sind, ist klar. Ein Verfahren, welches in seiner Leistungsfähigkeit die Hoffnung giebt, dass die weittragenden Schäden der Thierepidemien verringert werden können, muss auf ganz anderen Füssen stehen als diejenigen Methoden, die nur rein menschlichen Verhältnissen angepasst sind.

Nach unseren jetzigen Erfahrungen kann nicht daran gezweifelt werden, dass Formaldehyd in geradezu idealer Weise begünstigt ist, den Anforderungen genügen zu können. Wir stehen aber vor der Thatsache, dass es bis jetzt nicht gelungen war, die Mittel und Wege zu finden, es bis zur Höhe dieses Zieles auszunutzen.

Obgleich die theoretischen Anforderungen an eine Desinfection schon stipulirt sind, so sei es dennoch erlaubt, einige weitere allgemeine Bedingungen für die Benutzbarkeit einer Methode zur Desinfection des Raumes anzufügen:

1. Eine Desinfection muss in kürzester Zeit bequem und sicher durchführbar sein. Die Zeit beschränke sich in den schwersten Fällen auf einige Stunden, sonst aber auf einen geringeren Zeitabschnitt. Besondere Vorsichtsmassregeln, wie hermetisches Verschliessen der Fenster und Thüren, sollen unnöthig sein.

2. In dieser Zeit müssen nicht nur alle empfindlichen pathogenen Keime vernichtet sein, sondern auch die der Erde

und der Kartoffel, weil nur so die Hoffnung berechtigt ist, dass auch die ersteren unter allen Umständen abgetötet sind.

3. Die Versuchsbedingungen zur Prüfung einer Methode seien natürliche! Das Aufhängen von an Fäden eingetrockneten Bacterienculturen, noch dazu an exponirten Stellen, ist zu verwerfen. Doch bedenke man auch, dass es ausserhalb des Bereiches des menschlichen Könnens liegt, einfach Alles zu erreichen. Ist auch eine Sterilisirung von Gartenerde von einigen Millimeter Dicke durch Gase innerhalb einer gewissen Zeit zu verlangen, so scheint es doch als selbstverständlich, das Innere geschlossener Gefässe, die Mitte aufeinander gehäufter Betten und Aehnliches ausserhalb des Erreichbaren zu lassen. Für die Eventualitäten bleibt die Behandlung in geschlossenen Apparaten mit überhitztem Wasserdampf, mit und ohne Combination eines chemischen Agens, z. B. Formaldehydgas, offen. Dass solche Mittel dann möglichst strömend — wie der technisch ausgebildete Ausdruck lautet — benutzt werden, ist vernunftgemäss.

Die obigen Postulate gehen weit über das Maass desjenigen Niveaus, das man bisher gewohnt war zu erreichen oder sogar als erzielbar anzuerkennen.

Doch wurden diese Bedingungen als eine conditio sine qua non, als Ziel und Leitfaden gewählt, als es von uns unternommen wurde, die kräftige Desinfectionsenergie des Formaldehyds für die Desinfection des Raumes nutzbar auszugestalten.

Es ist bekannt, dass höchst conc. Formaldehydlösungen nach halber Verdunstung des Wassergehaltes festen Paraformaldehyd ausscheiden, der desinfectorisch weniger wirksam ist, als der einfach molekulare Aldehyd. Dieser Uebelstand kommt zur Geltung, wenn namentlich der Formaldehyd in den Raum verbreitet ist und nun nicht genug Feuchtigkeit findet, welche die Polymerisirung aufhält, resp. vielleicht sogar wieder rückgängig macht. Man würde deshalb, da der Luftfeuchtigkeitsgehalt viel zu gering ist, vor oder während der Durchschwängerung des Raumes mit Formaldehydgas Wasserdampf in den Raum einzuleiten haben, bis zu dem Grade der Uebersättigung, dass nicht nur die Luft mit Wasserdampf gesättigt, sondern auch Durchfeuchtung aller überhaupt durchdringbarer Gegenstände erreicht wird. Die so benöthigte Wassermenge

ist aber über Erwarten gross und man darf unter Beachtung verschiedener Umstände für einen Raum von 150 Kbm. Inhalt diese Mengen auf ca. 20 Kilo veranschlagen. Dieser Weg liegt also ausserhalb des praktisch Durchführbaren.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn eine mit einem hygroskopischen Mittel versetzte Formaldehydlösung Verwendung findet. Eine solche Lösung kann man natürlich zwecks der Vertheilung im Raume nicht verkochen, es würde das Zusatzmittel einfach im Gefäss zurückbleiben, und zwar ist es nöthig, dass diese Vertheilung möglichst so gestaltet wird, dass nahezu ein gasförmiger Zustand vorliegt. Dieser selbst kann nicht total eintreten, da das unverdunstbare, unvergasbare Medium dies behindert. A priori würde jeder hygroskopische Körper, der mit dem wässrigen Formaldehyd eine homogene Lösung giebt, zur Erfüllung des Zweckes geeignet erscheinen, aber für die Wirklichkeit können doch nur solche Körper in Frage kommen, die chemisch indifferent sind (wenigstens bei den vorliegenden Versuchsbedingungen) sowohl für den Formaldehyd selbst als für die Gegenstände, die sich in den zu desinficirenden Zimmern etc. befinden. Als praktisch werthvoll erwies sich Glycerinzusatz, um so mehr, als dieses noch eine weitere, für den in Frage kommenden Zweck sehr werthvolle Eigenschaft mitbringt, nämlich ein ausgesprochenes Imbibitionsvermögen. So werden selbst fettige Körper für die Flüssigkeit adhärirbar und hierauf durchdringbar, und alle Körper, die unsere Umgebung bilden, enthalten, wenn auch nur Spuren, Fett. Der Glycerinzusatz muss in einem gewissen procentischen Verhältniss zur Concentration der zu verstäubenden Formaldehydlösung stehen. Es sei erlaubt solche Lösungen mit dem Namen „Glycoformal“ zu bezeichnen.

Zur Erzielung einer Circulation der Luft- und Glycoformalschichten ist es zweckdienlich, die Räume durchaus nicht hermetisch abzuschliessen. Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, ist ein solches Circuliren eine sehr gute Stütze sogar für eine allseitige Desinfection. Bleiben die hermetischen Abschlüsse der Raumöffnungen als zweckwidrig fort, so muss andererseits in der kürzesten Zeit der Raum möglichst vollständig mit dem Glycoformaldesinficiens angefüllt werden. Es waren demnach Apparate zu construiren, welche dieser Forderung

genügten, welche grosse Mengen Glycoformals in feinster Vertheilung, in kürzester Zeit verstäuben.[1]) Es gelang ausserdem den Apparat so zu gestalten, dass er die Arbeit mit kräftigster Gewalt besorgt, wodurch ein Durchwogen der Luft und Glycoformalmassen herbeigeführt, der Glycoformalnebel in den werthvollen Zustand des „Strömens" versetzt wird. Wird ein solcher Apparat mit der Flüssigkeit in Betrieb gesetzt, so ist ein Raum in wenigen Minuten absolut undurchsichtig geworden; zuerst werden die feinen Nebel nach oben und seitwärts geschleudert aber bald sind die untersten Lagen des Zimmers ebenso erfüllt wie die oberen Partien. Durch diese Auflösung in zarten Staub ist zwar die Verdunstungsmöglichkeit von Wasserdampf und Formaldehydgas eine grosse und thatsächlich sind neben dem Glycolformalnebel reichliche Mengen dieser gasförmigen Stoffe vorhanden und durchschwängern diese schon den Raum in einer viel rationelleren und intensiveren Weise, als dies nach Trillat oder Schering je möglich sein würde, aber vor allem dringen die Glycoformalnebel, welche stets in jedem kleinsten Partikelchen eine nahezu gesättigte Formaldehydlösung vorstellen, an jeden Ort des Raumes hin und saugen sich geradezu in trockne Objecte ein, gleichgut sowohl in die tiefsten Fasern der Kleider wie in den Schmutz der Bodenritzen.

Durch die rationelle Vereinigung so vieler günstiger Umstände erklären sich die überraschenden Resultate der Desinfection mittelst Glycoformal; sowohl die Lösung wie der Apparat sind integrirende Bestandtheile der Methode. Zur Bestätigung dieser Angaben seien folgende Thatsachen angegeben.

Bei der Prüfung der Methode dienten ausschliesslich die schwerst desinficirbaren Objecte, als Testobjecte dienten vorzugsweise schmutzige Leinwandstücke, die mit einer Verrührung von Eiweiss und Gartenerde durchtränkt und hierauf im Brütofen getrocknet waren. Häufig waren dieselben zu 3—4 in Klumpen vereinigt. Ausserdem wurden 3—4 Mm. dicke Schichten von Gartenerde verwendet, die als Unterlage und als Auflage Kartoffelschalen hatten, die im Brutofen präparirt waren. Auch Kartoffelschalen für sich wurden ausgelegt. Die Proben lagen in der verschiedenen Höhe der Versuchsräume sowohl offen, als versteckt aus, unter $^1/_2$ Meter hohen und $^1/_2$ Meter tiefen

[1]) Der durch Versuche bewährte Apparat ist in seiner Leistungsfähigkeit ein kleines Kunstwerk und in seiner Construction auch für Fachleute interessant. Er gestattet, in 20 Minuten 3 Liter Glycoformal, zu feinstem Nebel aufgelöst, hinauszuschleudern. Ich verdanke ihn den Bemühungen der Firma Karl August Lingner, Dresden.

Bogen in der Mauer, unter Standräumen der Schränke und Kommoden. Die Dauer des Versuchs war stets 3 Stunden, zur Controle wurden Nährgelatinplatten gegossen. Das Resultat war eine stets gleich bleibende absolute Abtötung aller Keime. Dieselben Proben in 60 Cm. hohen und $2^1/_2$ Cm. im Durchmesser haltenden Cylindern, oder in kleineren Cylindern mit 10 Cm. Watte überschichtet sind bei anderen Proben mit gleicher Sicherheit keimfrei geworden. Kartoffelschalen wie die Leinwandstücke wurden auch in den Taschen einer dicken Winterweste sterilisirt, nicht minder eine über Nacht aufgehobene Windel mit Kinderfäces, ferner Menschenfäces bis auf einige Millimeter Tiefe wurden gleich gut und sicher bacterienfrei. Die Versuche wurden auch mit lebendem Inventar angestellt und es ergab sich, dass lebende Meerschweinchen und Kaninchen in ihrem Fell, Lagerstroh und Excremente vollständig steril wurden. Pferdemist wurde oberflächlich gleichfalls vollkommen steril, in einer Tiefe von 5—6 Cmtr. der losen Schicht zeigten die Controlen 3—4 sporadische Culturen.

Für diese exorbitanten Versuchsbedingungen wurde die Zeit von 3 Stunden als Einwirkungszeit festgehalten, es liegt darnach die berechtigte Hoffnung vor — und die Versuche darüber sprechen dafür — dass die Glycoformalmethode alle pathogenen Keime und Dauerformen in dem Zeitminimum von $^1/_2$ Stunde absolut sicher bezwingt.

Die Details der Versuche werden an anderer Stelle beschrieben werden.

Für 15 Kbm. Raum wurde 1 Kilo verstäubte Glycoformallösung benutzt.

Nach alledem scheint es aussichtsreich, mit dieser so geschilderten Glycoformalmethode den epidemischen Krankheiten unserer wie der weniger günstigen ausländischen Verhältnisse erfolgreich entgegentreten zu können, nicht minder scheint die Erwartung berechtigt, dass mit ihr die Bekämpfung der Thierepidemien — wohl zum ersten Male überhaupt — mit Aussicht auf Erfolg aufgenommen werden kann. Ein solcher humanitärer wie volkswirthschaftlich wichtiger Effect wäre mit Freuden zu begrüssen.[1])

Dresden, am 17. März 1898.

[1]) Der Apparat, das obige, principiell neue Desinfectionsverfahren und die Bezeichnung „Glycoformal" unterliegt dem rechtlichen Schutz der patentamtlichen Anmeldung.

Zur Heumann'schen Indigo-Synthese;

von

W. Hentschel.

Die vor bald einem Jahrzehnt durch Flimm[1]), Heumann[2]) und die Herren Biedermann und Lepetit[3]) erschlossene Gewinnung von Indigoblau aus Acet-Anilverbindungen hat bisher fast gar keine Beachtung in der chemischen Litteratur gefunden. Ich erlaube mir deshalb in dem Nachstehenden einige Wahrnehmungen mitzutheilen, die ich gelegentlich eines experimentellen Nachprüfens der Heumann'schen Angaben gemacht habe.

Nach Heumann entsteht bekanntlich Indigblau, wenn man Phenylglycin mit dem doppelten Gewicht Alkali bei Ausschluss der Luft zusammenschmilzt und die bei 260° und darüber entstandene gelbe Schmelze in Wasser aufnimmt und der oxydirenden Wirkung der Luft aussetzt. Nach einem Zusatzpatent soll es sich noch empfehlen, $^1/_3 - ^1/_4$ des Alkali durch gebrannten Kalk zu ersetzen.

Der Verlauf des Vorganges soll dem folgenden Schema entsprechen:

$$2C_6H_5NH.CH_2.COOH = 2H_2O + 2C_6H_4NH.CH_2.CO$$

$$+ O_2 = 2H_2O + C_6H_4.NH.CH_2.C{=}C.CH_2.NH.C_6H_5.$$

Da in den bezüglichen Veröffentlichungen keine Angaben über die Ausbeute-Verhältnisse enthalten sind, so habe ich dieselben durch einige Schmelzen bestimmt und gefunden, dass 10 Grm. Phenylglycin bei der Kali-Schmelze 0,8 Grm., bei der Kalikalk-Schmelze 0,6 Grm. Indigblau lieferten, das sind in dem einen Falle 11,5 %, in dem anderen 8,6 % der berechneten Ausbeute.

Es konnte mir nicht entgehen, dass sich während des Vorlaufes des Schmelzprocesses beträchtliche Mengen Anilin

---

[1]) W. Flimm, Ber. 1890 S. 57.

[2]) K. Heumann, das. S. 3043.

[3]) A. Biedermann u. R. Lepetit, das. S. 3289.

abspalteten, es hatten sich während des zuerst genannten Verfahrens 1,1 Grm., während des anderen 1,6 Grm. Anilin gebildet, das durch Eindampfen und Trocknen des in Salzsäure aufgenommenen, mit dem Wasserstoffstrome aus dem Reactionsgefäss herausdestillirten, ölig-wässrigen Produktes bestimmt worden ist. Da ferner die nach Absonderung des blauen Farbstoffes zurückbleibende alkalische Lösung auf Zusatz von Salzsäure stark aufbrauste, so schien mir die auffallend geringe Ausbeute zum Theil erklärlich zu sein, wenn man annehmen wollte, dass der Process nach dem folgenden zweiphasigen Schema verlaufen ist.

1. $C_6H_5NH.CH_2.COOK + KOH = C_6H_5NH_2 + CH_2.OK.COOK.$
2. $C_6H_5NH.CH_2.COOK + CH_2OK.COOK = C_6H_4NH.CH_2.CO + CH_3OK + CO(OK)_2.$

Nach dieser Annahme hätte der Bildung des Pseudo-Indoxyls die von basisch-glycolsaurem Kali vorausgehen müssen Aber auch unter dieser Voraussetzung hätte die Ausbeute ein Mehrfaches der beobachteten betragen müssen, und so entstand die Aufgabe, nach dem Verbleib des Hauptantheiles, des Phenylglycins, in der Schmelze zu suchen. Ich fand es unverändert in der rückständigen alkalischen Lösung. Durch Ansäuern dieser Lösung mit Salzsäure, Eintrocknen und Ausziehen dieses Rückstandes mittelst Alkohol gewann ich dasselbe in Mengen von mehreren Grammen in unansehnlichen Krystall-Aggregaten vom Schmelzp. 126° zurück.

Dieser Befund lässt die Annahme zu, dass der Process der alkalischen Verschmelzung des Phenylglycins auf einen umkehrbaren Vorgang hinausläuft, der nur bis zu einem bestimmten, sehr engen Grenzwerth fortschreitet.

Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass die eingetrocknete alkalische Salzmasse, die von einer ersten Schmelze nach Abscheidung des Farbstoffes und Eintrocknen der Lösung übrig blieb, sich zum zweiten Mal auf Indigo verschmelzen liess. Ich erhielt aus 10 Grm. Phenylglycinäther bei einer ersten Schmelze 0,7 Grm., bei der zweiten Schmelze, der ich nur eine Regenerirung des Alkali durch Kochen der verdünnten pottaschehaltigen Lösung mit etwas gelöschtem Kalk vorangehen liess, 0,5 Grm. Indigblau.

Zweifellos könnte man daraufhin eine Verbesserung des ursprünglichen Heumann'schen Verfahrens gründen, indem man das Phenylglycin nicht einmal, sondern wiederholt unter jedesmaligem Zusatz einer entsprechenden Menge von Phenylglycin und Wiederherstellung des ursprünglichen Aetzgehaltes der Lauge veschmelzen würde, wenngleich auch dieses Verfahren wegen seiner noch immer ungenügenden Ausbeute noch weit davon entfernt ist, technisch verwerthbar zu sein.

Im Hinblick auf die eingangs dieser Studie gegebene Deutung des Heumann'schen Processes als eines zweiphasigen Vorganges versuchte ich nun, denselben dadurch zu verbessern, dass ich der Mischung von Phenylglycin und Alkali von vorn herein eine gewisse Menge glycolsaures Alkali hinzufügte. Das Ergebniss war indessen ein negatives: Weder beim Erhitzen von phenylglycinsaurem mit basisch-glycolsaurem Kali noch bei Verwendung einer überschüssiges Alkali enthaltenden Mischung trat der gewünschte Erfolg zu Tage. Der erstere Versuch lieferte überhaupt kein Indigo, womit die erwähnte Deutung des Heumann'schen Processes fällt. Wenn es im Hinblick auf die beträchtlichen Mengen von Anilin, die sich bilden, auch nicht ausgeschlossen ist, dass sich während des Processes ein Theil des Phenylglycins in Glycolsäure und primäre Base auflöst, so ist die in der Schmelze wahrscheinlich zurückbleibende Glycolsäure doch als toter Ballast anzusehen, worauf auch der Umstand hindeutet, dass die zweite Verschmelzung der rückständigen alkalischen Salzmassen, über deren Ergebniss ich oben berichtet habe, sichtlich nur bei einer gegen die primäre Verschmelzung gesteigerten Temperatur von Statten ging.

Wenn der Versuch, auf diesem Wege genauer in das Wesen des Heumann'schen Vorganges einzudringen, fehl geschlagen ist, so blieb noch die Möglichkeit, dass sich der Process nach dem folgenden Schema abspielt:

$$2\,C_6H_5NH\,.\,CH_2\,COOK = C_6H_4NH\,.\,CH_2\,.\,CO + K_2CO_3 + C_6H_5NH\,.\,CH_3.$$

Dasselbe geht von der Thatsache aus, dass Phenylglycin beim Erhitzen unter Umständen in Kohlensäure und Methylanilin zerfällt. Die Bildung von Indoxylkali wäre dann eine Folge des Sättigungsbedürfnisses des Glycinrestes.

Die mit Hinblick auf die thatsächliche Ausbeute an Indigblau geringen Mengen secundärer Base, die das Schema als Nebenprodukt fordert, konnten bei den obigen Versuchen durch die erheblicheren, von der Glycinspaltung herrührenden Anilinmengen verdeckt gewesen sein — indessen wäre ein solcher Process unverständlicher als das nackte Heumann'sche Schema, da es gar nicht abzusehen ist, weshalb die Kohlensäurespaltung des Phenylglycins, bei der es zur Abscheidung von Methylanilin kommt, nur bis zu dem engen Grenzwerth fortschreiten sollte. Der Process müsste nach diesem Schema vielmehr bis zum völligen Verbrauch des Phenylglycins fortschreiten, die Indigobildung dem entsprechend eine viel reichlichere sein. Uebrigens wäre auch der thatsächliche Nachweis des Vorhandenseins von Methylanilin in dem Destillat von keinem Gewicht, da dieses auch und zwar wahrscheinlich von der secundären Einwirkung von Alkali auf Phenylglycin in dem folgenden Sinne herrühren könnte.

$$C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot COOK + KOH = K_2CO_3 + CH_5NH \cdot CH_3.$$

Ich sehe auf Grund dieser Erwägungen nach Ausschluss aller sichtbaren anders gearteten Deutungen die Nothwendigkeit, das ursprüngliche Heumann'sche Schema anzuerkennen, es nur durch den thatsächlichen Nachweis zu ergänzen, dass demselben ein umkehrbarer Process zu Grunde liegt.

Seiffersdorf, Privatlaboratorium.

Ueber para-Oxyphenylhydrazin;

von

J. Altschul.

Vor einigen Jahren habe ich[1]) über in para-Stellung oxalkylirte Derivate des Phenylhydrazins berichtet und dabei eine neue Methode zur Zerlegung phenylhydrazinsulfonsaurer Salze angegeben, welche auf der Anwendung alkoholischer statt wässriger Salzsäure beruht. Während die para-oxalkylphenylhydrazinsulfonsauren Salze, im Gegensatz zu den bestän-

[1]) Ber. 25, 1842 ff.

digeren ortho-Verbindungen[1]), beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure tief gehende Zersetzung erleiden[2]), gehen sie bei Behandlung mit alkoholischer Salzsäure glatt in Salze der Oxalkylphenylhydrazine über. Ich habe seiner Zeit bereits erwähnt, dass auch das para-oxyphenylhydrazinsulfonsaure Kalium, aus welchem Reissenegger[1]) beim Behandeln mit wässriger Salzsäure gleichfalls kein Hydrazin darstellen konnte, beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure unter Abscheidung von Chlorkalium in Lösung geht, und dass aus dieser Lösung besonders auf Zusatz von Aether ein Salz auskrystallisirt, in welchem nach seinen Eigenschaften das Chlorhydrat des bisher unbekannten para-Oxyphenylhydrazins vermuthet werden musste. Die Menge des so erhaltenen Salzes war jedoch sehr gering, und so konnte die interessante Verbindung damals nicht näher untersucht werden.

Bei Wiederholung desselben Versuches machte ich kürzlich die Beobachtung, dass es zur Umwandlung des oxyphenylhydrazinsulfonsauren Kaliums nicht nöthig ist, das Salz, bez. das daraus gebildete Hydrazinchlorhydrat durch Erhitzen mit der alkoholischen Salzsäure in Lösung zu bringen. Eine weit glattere Umsetzung tritt vielmehr ein, wenn das sulfonsaure Salz (1 Thl.) mit 3 Thln. Alkohol angerührt wird und zu dieser Masse $1^1/_2$ Thl. alkoholische Salzsäure von etwa 25 % HCl bei gewöhnlicher Temperatur rasch zugesetzt werden. Es tritt hierbei sofort eine Reaction unter Selbsterwärmung ein, die Masse wird kurze Zeit dünnflüssig, dann erstarrt sie zu einem Krystallbrei. Man erwärmt noch einige Zeit gelinde auf dem Wasserbade, um die Umsetzung zu vollenden, kühlt dann wieder und saugt ab. Wäscht man noch mit etwas Alkohol und Aether nach und trocknet auf dem Thonteller, so erhält man eine fast farblose krystallinische Masse. Dieselbe ist para-Oxyphenylhydrazinchlorhydrat, dem noch die bei der Umsetzung gebildeten anorganischen Salze, hauptsächlich Chlorkalium, beigemengt sind. Um die Substanz rein zu erhalten, löst man das rohe Chlorhydrat in 2 Thln. Wasser, filtrirt und kühlt das Filtrat ab. Es krystallisiren sodann farblose Nädelchen aus, welche abgesaugt, mit Wasser

[1]) Reissenegger, Ann. Chem. 221, 314.

[2]) Altschul, a. a. O.; Groll, Inaug.-Diss. Basel 1888.

gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet werden. Die Chlorbestimmung gab folgendes Resultat.

0,25 Grm. Substanz gaben 0,2193 Grm. AgCl, entspr. 0,0542 Grm. Cl oder 21,7% Cl; berechnet für $C_6H_9N_2OCl$: 22,1% Cl.

Das para-Oxyphenylhydrazinchlorhydrat, $C_6H_4\begin{matrix}N_2H_3 . HCl\,(4)\\OH\,(1)\end{matrix}$, ist sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Es reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte, ebenso ammoniakalische Silberlösung. Letztere wird nicht geschwärzt, sondern das Silber setzt sich direct in metallischer Form zu Boden. Die freie Hydrazinbase aus dem Chlorhydrat in reiner Form zu gewinnen, ist bisher noch nicht geglückt, sie scheint in Wasser zu leicht löslich zu sein, als dass sie direct z. B. durch Natriumacetat abgeschieden werden könnte; werden die entstandenen Lösungen mit Aether extrahirt, so resultirt beim Verdunsten des letzteren ein Oel, welches nicht krystallisirt, keine reducirenden Eigenschaften zu haben scheint und sich, besonders im directen Sonnenlicht, rasch unter Schwärzung zersetzt.

Zur näheren Charakterisirung konnte jedoch ein gut krystallisirendes Oxalat sowie die Nitrosoverbindung des para-Oxyphenylhydrazins erhalten werden. Ersteres entsteht beim Versetzen einer warmen 10procent. Lösung des rohen Chlorhydrats mit überschüssiger doppeltnormaler Kaliumoxalatlösung. Beim Erkalten krystallisirt das para-Oxyphenylhydrazinoxalat $\left(C_6H_4\begin{matrix}N_2H_3\\OH\end{matrix}\right)_2 C_2O_4H_2\,\begin{matrix}(4)\\(1)\end{matrix}$, in Form farbloser Blättchen aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zuerst im Exsiccator, dann bei 100° getrocknet. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe.

0,2 Grm. Substanz gaben 29,5 Ccm. N bei 21° und 766 Mm. Barometerstand, entspr. 16,81% N; berechnet für $C_7H_9N_2O_3$: 16,57% N.

Nitroso-para-oxyphenylhydrazin, $C_6H_4\begin{matrix}N . NO . NH_2\,(4)\\OH\,(1)\end{matrix}$.

1,6 Grm. des rohen Chlorhydrats wurden in 14 Ccm. Wasser gelöst, filtrirt und 5 Ccm doppelt normale Nitritlösung zugefügt. Nach kurzem Stehen tritt Abscheidung bräunlicher

Kryställchen ein. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf dem Thonteller und kurze Zeit im Exsiccator getrocknet. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe.

0,1 Grm. der Substanz gaben 24 Ccm. N bei 20° und 763 Mm. Barometerstand, entspr. 27,56% N; berechnet für $C_6H_8N_3O_2$: 27,44% N.

Das Nitroso-para-oxyphenylhydrazin ist durch denselben betäubenden, Kopfschmerz verursachenden Geruch charakterisirt, wie das Nitrosophenylhydrazin; es zeigte sich etwas länger haltbar als dieses, doch nach etwa 10tägigem Aufbewahren zersetzte es sich gleichfalls spontan zu einem braunen Harze.

Durch vorstehende Versuche ist die Existenz des para-Oxyphenylhydrazins wenigstens in Form seiner Derivate erwiesen und damit wiederum die Anwendbarkeit der alkoholischen Salzsäure zur Spaltung der sulfonsauren Salze leicht zersetzlicher Phenylhydrazinderivate dargethan. Für den vorliegenden Fall gewinnt diese Methode noch dadurch an Interesse, dass es Philipp[1]) nicht gelang, das p-Oxyphenylhydrazin nach der v. Meyer-Leccó'schen Methode mittelst Zinnchlorür aus dem Diazophenolchlorid darzustellen.

Dresden, Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik an der Techn. Hochschule.

Ueber Jodsubstitutionsprodukte einiger aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren;

von

J. Seidel.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die directe Jodirung des Saligenins, des Salicylaldehyds, des Paraoxybenzaldehyds, des Anisaldehyds und des Cumarins wurde von mir auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Meyer unternommen; über die bisherigen Resultate soll kurz berichtet werden:

I. Das Saligenin, $\left(C_6H_4\begin{matrix}CH_2.OH\,(1)\\OH\,(2)\end{matrix}\right)$, liefert nach der Methode von Weselsky (Einwirkung von Jod auf die wässrig-alkoholische Lösung unter Zusatz von Quecksilberoxyd), auch wenn nur die auf das Monoderivat berechnete Jodmenge angewendet wurde, ein Gemisch von Mono- und Dijodsaligenin. Die Trennung der beiden Körper gelingt auf Grund ihrer verschiedenen Acidität mit warmer Sodalösung und Reinigung

[1]) Inaug.-Dissert., Rostock 1894; vergl. Ber. 25, 3247.

durch Umkrystallisiren aus Wasser. Das Monojodsaligenin stellt glänzende Blättchen dar, vom Schmelzp. 138°, leicht löslich in heissem Wasser, das Dijodsaligenin Nadeln vom Schmelzp. 106°.

II. Der Salicylaldehyd, $\left(C_6H_4\begin{matrix}CHO\,(1)\\OH\,(2)\end{matrix}\right)$, liefert bei der Jodirung nach Weselsky in der Hauptsache Dijodsalicylaldehyd neben wenig Monoderivat. Trennung der beiden Körper auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Ligroïn und Petroläther. Der Dijodsalicylaldehyd schmilzt rein bei 108°. Der Monojodsalicylaldehyd konnte vom beigemengten Dijodderivat nicht genügend befreit werden.

Derivate des Dijodsalicylaldehyds.

a) Phenylhydrazon: gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 167,5°.

b) Hydrazon (Condensationsprodukt von Hydrazinsulfat mit 2 Mol. Aldehyd): kleine, gelbe Körnchen (aus Benzol). Verkohlt, ohne zu schmelzen bei 200°.

c) Oxim: kleine, weisse Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 210°.

d) und e) — Die Condensationsprodukte von Dijodsalicylaldehyd und Anilin sowie Paratoluidin bilden gelbe bis orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Beide schmelzen genau bei 147,5°.

III. Paraoxybenzaldehyd, $\left(C_6H_4\begin{matrix}CHO\,(1)\\OH\,(4)\end{matrix}\right)$, liefert nach der Weselsky'schen Methode fast nur Dijodderivat. Weisse Nadeln, die über 190° unter Zersetzung schmelzen. Ein Monojodderivat konnte nicht isolirt werden. Wie ich später erfuhr, sind diese Körper bereits von Hertzfeld[1]) beschrieben. Ich habe mich begnügt, einige Derivate der Dijodverbindung, die noch nicht bekannt waren, zu gewinnen.

Derivate des Dijodparaoxybenzaldehyds.

a) Oxim: kleine, weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 210°.

b) Phenylhydrazon: gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt 159°.

c) Anilid: prachtvolle, dunkelviolette Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp. 166°.

d) Paratoluidid: stahlblaue Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt 190°.

---

[1]) Ber. 10, 2198.

e) Paranitroanilid: rothes, krystallinisches Pulver (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 210°.

f) Orthonitroanilin liefert kein Condensationsprodukt.

IV. Anisaldehyd, $\left(C_6H_4\begin{matrix}CHO\,(1)\\OCH_3\,(4)\end{matrix}\right)$, liefert nach der Weselsky'schen Methode kein Jodderivat. Ich erhielt den Monojodanisaldehyd in derben Nadeln vom Schmelzp. 107° bis 108° durch Erhitzen mit Jod und Jodsäure unter Druck. Gleichzeitig bildet sich dabei eine grosse Menge Jodanissäure. Die weitere Untersuchung dieser Körper behalte ich mir vor.

V. Cumarin, $\left(C_6H_4\begin{matrix}CH=CH\\O\text{—}CO\end{matrix}\right)$, liefert nach der Weselsky'schen Methode kein Jodsubstitutionsprodukt; dagegen gelangte ich zu einem solchen nach dem Körner'schen Verfahren (Operiren in alkalischer Lösung) sowie auch nach dem Kekulé'schen (Erhitzen mit Jod und Jodsäure unter Druck).

Ein einheitliches Produkt konnte bisher noch nicht isolirt werden, doch werde ich in nächster Zeit ausführlicher darüber berichten.

Dresden, Organ. Laborat. der techn. Hochschule.

Zur Kenntniss des „Benzolazocyanessigesters";

von

H. Weissbach.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die gegenseitigen Constitutionsbeziehungen der von F. Krückeberg[1]) näher untersuchten, isomeren Verbindungen aus Cyanessigester und Diazobenzolchlorid sind noch nicht sicher ermittelt. Das Gleiche gilt von den zahlreichen analogen Körpern.[2]) Nur so viel dürfte festgestellt sein, dass die sogen. β-Modificationen Hydrazon-Derivate des Cyanessigesters sind, z. B.

$$\begin{matrix}CN\\|\\C=N\,.\,NHC_6H_5\,.\\|\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Während man diese letztere Verbindung dadurch erhält, dass durch Kohlensäure die wässrig-alkoholische Lösung des Kaliumsalzes (s. Krückeberg a. a. O.) bei gewöhnlicher Temperatur gefällt wird, entsteht beim Einleiten von CO_2 in die auf etwa

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 321.

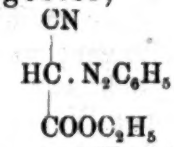
[2]) Das. u. Uhlmann, das. 51, 217; Marquardt, das. 52, 160.

60° erwärmte Lösung wesentlich ein neuer isomerer Körper, der, von der zugleich gebildeten gelben β-Modification mittelst Ligroïn, sowie mechanisch getrennt, schön ausgebildete rothe Krystalle von der Färbung des Azobenzols darstellt und bei 84° schmilzt.

Die Analyse ergab die gleiche Zusammensetzung, wie die der bekannten α- und β-Modification: $CN.CN_2HC_6H_5.COOC_2H_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,83	61,00 %
H	5,07	5,48 „
N	19,35	19,55 „ .

Das chemische Verhalten der neuen Verbindung spricht, zugleich mit der rothen Farbe, dafür, dass ein Azokörper: der Benzolazocyanessigester,

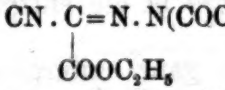


vorliegt.

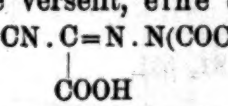
Während die isomeren Verbindungen (die α- und β-Modificationen Krückeberg's) durch Acetylchlorid in ein Gemenge von zwei isomeren Acetylderivaten (s. unten) umgewandelt werden, bleibt das rothe Produkt gänzlich unverändert. — Schmilzt man letzteres einige Zeit, so geht es in einen Körper von 118° Schmelzpunkt über; ob hier eine vierte Isomere vorliegt, soll die nähere Untersuchung zeigen.

Wenn man die isomeren (α- und β-) Modificationen Krückeberg's als stereoisomer auffassen will, dann liegt die Annahme nahe, dass auch zwei stereoisomere Benzolazocyanessigester bestehen können.

Die oben erwähnten Acetylderivate:



die sowohl aus der α- als der β-Modification durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 120° entstehen, werden durch Umkrystallisiren aus Aceton von einander getrennt. Die schwerer lösliche, bei 158° schmelzende, bildet undurchsichtige, weisse Nädelchen, die leichter lösliche durchsichtige, quadratische Tafeln von 166° Schmelzpunkt. Beide liefern, mit Natronlauge in der Kälte verseift, eine und dieselbe Säure:



(kleine Nadeln von 210° Schmelzpunkt), mit Ammoniak das entsprechende Amid in gelben Krystallen.

Dresden, Februar 1898. Organ. chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

Nachträgliche Notiz über das Natrium-Sulfochromit;

von

R. Schneider.

Die in meiner kürzlich veröffentlichten Abhandlung *über Sulfochromite*[1]) gegebenen Litteraturnachweise bedürfen einer kurzen nachträglichen Ergänzung. Es liegt nämlich ausser der von mir citirten Abhandlung von Gröger[2]) aus dem Jahre 1880 eine weitere Mittheilung desselben[3]) aus dem Jahre 1881 vor, die mir leider entgangen und die daher in meinem Referate über die Litteratur unerwähnt geblieben ist.

Nach dieser Mittheilung ist es Gröger schon damals (und zwar nach einem von dem meinigen nicht unerheblich abweichenden Verfahren) gelungen, das *Natrium-Sulfochromit* ($Na_2Cr_2S_4$) darzustellen, jedoch *nur in der rothen amorphen Modification*, die ich bei meinen Versuchen als ein undeutlich krystallinisches Pulver erhalten und auf S. 417 meiner Abhandlung kurz beschrieben habe; auch hat Gröger nachgewiesen, dass das Natrium in diesem Sulfosalz durch eine Reihe schwerer Metalle äquivalent vertreten werden kann.

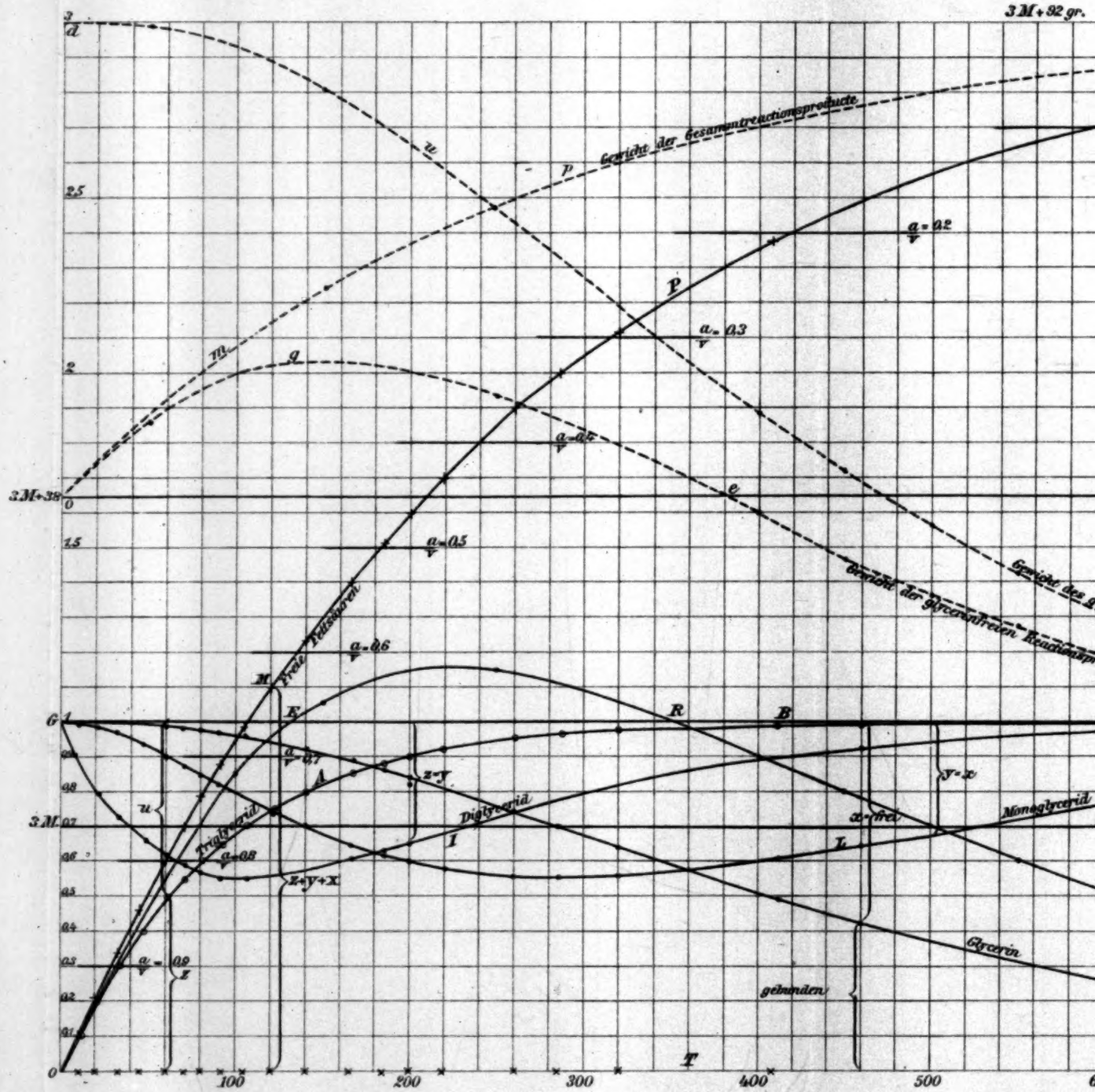
Dagegen hat er *das schöne krystallisirte Natrium-Sulfochromit* (vergl. S. 415—418 meiner Abhandlung) gar nicht beobachtet, und es musste sich dasselbe seiner Beobachtung auch entziehen, da die Menge des von ihm angewandten Schmelzmittels (auf 1 Thl. Chromhydroxyd 9 Thl. trockne Soda und 11 Thl. Schwefel) eine viel zu geringe war. Ebenso ist es ihm weder gelungen, ein Kalium-Sulfochromit zu erhalten, noch hat er die Neigung des Natrium-Sulfochromits erkannt, bei der Behandlung mit Salzsäure in die entsprechende Sulfosäure überzugehen.

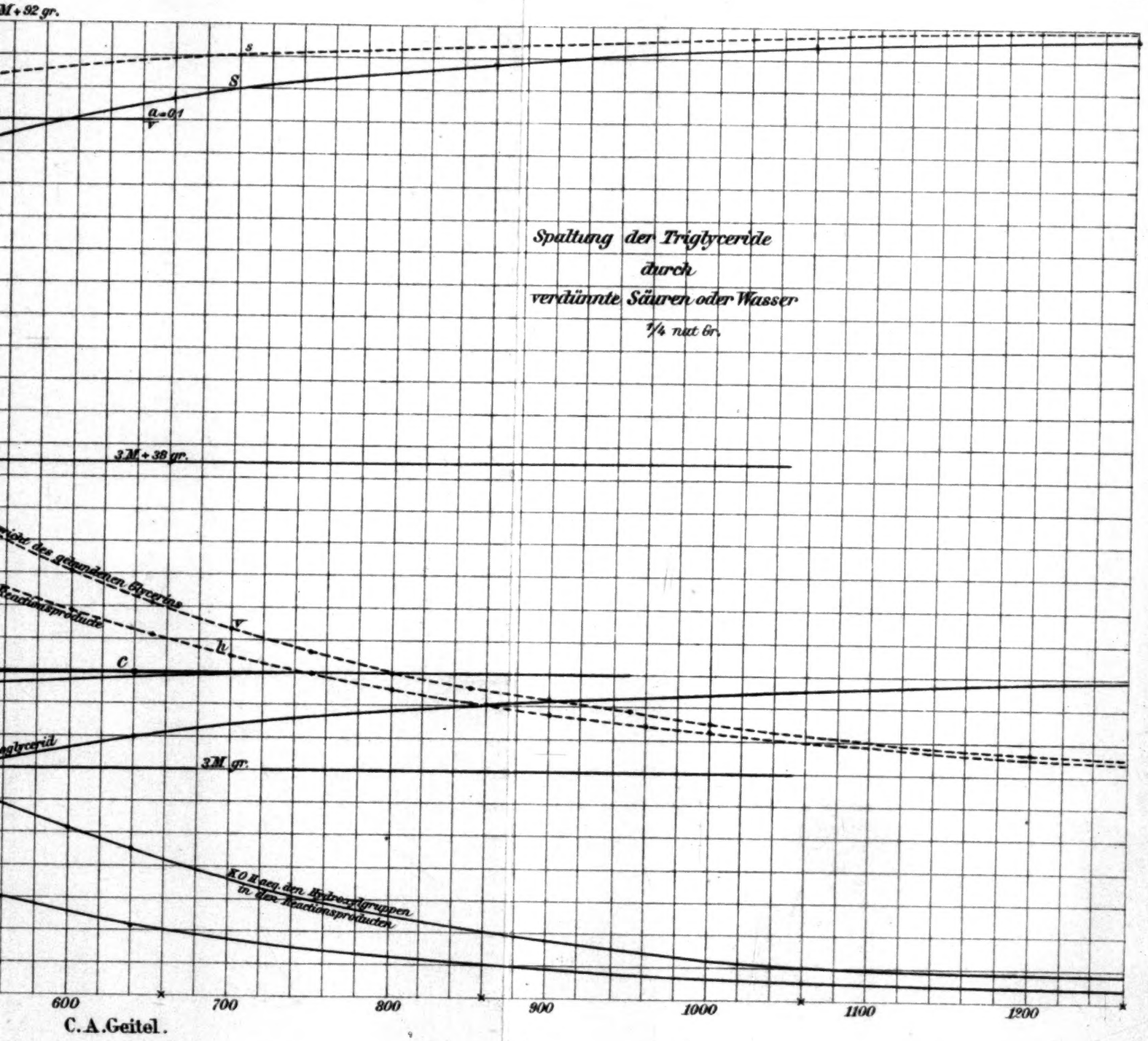
Es ist somit nur ein ganz untergeordneter Bruchtheil meiner Beobachtungen, der mit den älteren Angaben von Gröger zusammenfällt; gleichwohl muss im Interesse einer correcten Berichterstattung ausgesprochen werden, dass für die Darstellung des *amorphen Natrium-Sulfochromits* Herrn Gröger unbestritten die Priorität gebührt.

Berlin, im Februar 1898.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **56**, 401.
[2]) Wien. Acad. (2 Abth.) **81**, 531. [3]) Das. **83**, 749.


3 M + 92 gr.
Gewicht der Gesammtreactionsproducte
Gewicht der glycerinfreien Reactionsp
Freie Fettsäuren
Triglycerid
Diglycerid
Monoglycerid
Glycerin
gebunden
3 M + 38
3 M
100
200
300
400
500



C. A. Geitel.

Lith. Anst. v. C. Kirst. Leipzig.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXIV. O. Zwingenberger und R. Walther: Beiträge zur Kenntniss isomerer Methenyl-phenyl-tolyl-amidine.

Einleitung.

Die Beantwortung der Frage nach isomeren Stickstoffverbindungen gab in den letzten Jahren mehrfach Veranlassung zu ausgedehnten und interessanten Untersuchungen. Der Ursprung dieser Bewegung wurzelt in der Auffindung von isomeren Aldoximen [1]) der aromatischen Reihe. Die Zahl dieser Fälle wurde innerhalb kurzer Zeit stark vermehrt, es wurden Ketoxime [2]) dargestellt, an die sich dann Hydrazone [3]) anreihten. Während bei diesen obenerwähnten Fällen die Isomerie auf Structurverschiedenheiten zurückgeführt werden konnte, war dies bei den von Miller und Plöchl [4]) aufgefundenen Anilderivaten des Acetaldehyds ausgeschlossen. Die Stickstoffisomerie, wie sie von v. Pechmann bei seinen Formazylverbindungen beobachtet wurde, fällt mit der der Anilverbindungen zusammen. Durch seine Untersuchungen kam v. Pechmann zur Anschauung, dass die oben erwähnten Formazylphenyltolylverbindungen isomer, nicht identisch noch tautomer sind. Die Frage nach Stereoisomerie oder Structurisomerie ist offen gelassen. Bei den Untersuchungen des genannten Autors über gemischte Amidine [5]) erhielt derselbe zwei isomere Benzenylphenyltolylamidine, die er trotz ihrer frappanten Aehnlichkeit für verschieden hält, da sie eine Schmelzpunktdifferenz von 5° besassen. Die Derivate dieser Amidine wurden gleich.

[1]) Beckmann, Ber. 22, 429, 516, 1531, 1588. — Goldschmidt, das. 23, 3112. — Hantzsch u. Werner, das. S. 1, 2764. — Hantzsch, das. S. 2769; 24, 13, 1192.

[2]) Auwers u. Meyer, das. 21, 3510; 22, 705. — Goldschmidt, das. 23, 2746. — Auwers u. Dittrich, das. 22, 1996. — Hantzsch, das. 24, 51,4018. — Smith, das. S. 4025.

[3]) Hantzsch, das. 24, 3511; 26, 9. — Auwers u. Meyer, das. 24, 4225. — Overton, das. 26, 18.

[4]) Müller u. Plöchl, das. 25, 2020; 27, 1296.

[5]) v. Pechmann, d. 27, 1699; 28, 869.

v. Pechmann sucht die Ursache hierzu in einer tautomeren Reactionsfähigkeit und kam bei einer eingeflochtenen spekulativen Betrachtung zur Aufstellung der sogenannten virtuellen und functionellen Tautomerie. Freilich wurde dieses Ergebniss hinfällig, als Marckwald den Autor darauf aufmerksam machte, dass die Amidine nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gleichen Schmelzpunkt haben, mithin identisch seien. v. Pechmann schloss sich dieser Ansicht an. Ein ähnliches Resultat erzielte Wallach gelegentlich beim Studium von zwei isomeren Aethenyl-o-p-tolylamidinen[1]), bei welchen er eine Schmelzpunktdifferenz von 2°—3° festlegte, wogegen er erst übereinstimmende Zahlen gefunden; Wallach nahm die beiden als identisch an.

Man kann sich des Gedankens, dass die beiden Amidine v. Pechmann's vor dem Umkrystallisiren aus abs. Alkohol thatsächlich verschieden waren und dass die beiden erst durch das Umkrystallisiren aus abs. Alkohol gleich wurden, nicht erwehren, da bekanntlich Alkohol schon Umlagerungserscheinungen hervorgerufen hat. Eine kräftige Stütze findet diese Annahme in den folgenden Untersuchungen.

Methenylphenyl-p-tolylamidin, $C_6H_5N=CH—NH.C_6H_4CH_3$.

Die aromatischen Methenylamidine $RN=CH—NHR_1$ lassen, mit aromatischen Basen RNH_2 in Reaction gebracht, gemischte Amidine erwarten, indem die Base RNH_2, bezw. deren salzsaures Salz, einen Rest im angewandten Amidin verdrängen wird. Nach der Gleichung

$$C_6H_5N=CH-NHC_6H_5 + C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} =$$
$$C_6N_5N=CH-NHC_6H_4CH_3 + C_6H_5NH_2$$

müsste aus Methenyldiphenylamidin mit p-Toluidin ein Methenylphenyl-p-tolylamidin entstehen.

Zur Durchführung dieser Reaction wurden 10 Grm. Methenyldiphenylamidin mit 5,45 Grm. p-Toluidin 30 Minuten lang auf 100° erhitzt, wodurch beide Substanzen in Lösung

[1]) Wallach, Ann. Chem. 214, 209. — Wallach, Ber. 16, 148.

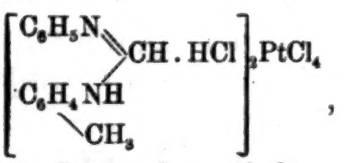
gingen, nach kurzem Abkühlen aber wieder erstarrten. Um die Masse von dem entstandenen Anilin zu befreien, wurde sie auf einen Thonteller gestrichen und sodann zur weiteren Reinigung aus einem Gemisch von 4 Thln. Petroläther und 1 Thl. Benzol umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle wurden nochmals in heissem Ligroin gelöst, aus welchem sich Nadeln vom Schmelzp. 120° ausschieden.

0,1592 Grm. Subst. gaben bei 22° u. 754 Nm. Druck 19,3 Ccm. N.
0,1813 Grm. Subst. gaben 0,1049 Grm. H_2O u. 0,5310 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C	80,00	79,87 %
H	6,66	6,42 „
N	13,33	13,54 „.

In 50 Ccm einer bei 13° gesättigten Petrolätherlösung waren von dem erhaltenen Amidin 0,1897 Grm. gelöst.

Das Platindoppelsalz,



wurde erhalten durch Lösen des erhaltenen Amidins in verdünnter heisser Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid; es bildet goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 213°.

0,0550 Grm. des Salzes gaben 0,0128 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,42	23,27 %.

Das pikrinsaure Salz des Amidins war leicht zu erhalten durch Zusammenbringen des in Eisessig gelösten Amidins und in Eisessig gelöster Pikrinsäure, es scheiden sich sofort gelbe, glänzende Nadeln ab vom Schmelzp. 178°.

0,0933 Grm. Subst. gaben bei 14° u. 745 Mm. Druck 12,8 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,94	15,80 %.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlenwerthe beweisen, dass der aus Methenyldiphenylamidin mit p-Toluidin erhaltene Körper das erwartete Amidin ist, und p-Toluidin, da es stärker basisch ist als Anilin, demnach einen Rest aus dem Methenyldiphenylamidin verdrängt hat.

Methenylphenyl-p-tolylamidin,

$$C_6H_4\begin{cases}N=CH-NHC_6H_5\\CH_3\end{cases}.$$

Man konnte nun erwarten, dass aus dem Methenyldi-p-tolylamidin durch salzsaures Anilin ein Toluidinrest aus dem Amidin verdrängt und gegen einen Anilinrest ersetzt würde, unter der Annahme, dass sich die Säure des Toluidins bemächtigt und den Eintritt des Anilinrestes ermöglicht.

Um den Nachweis hierfür zu bringen, wurden 10 Grm. Methenyldi-p-tolylamidin mit 5,7 Grm. salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung 30 Minuten lang auf 100° erhitzt. Analog der obigen Gleichung muss hier folgende Umsetzung stattfinden:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\N=CH-NH\,.\,C_6H_4CH_3\end{cases}+C_6H_5NH_2\,.\,HCl=$$

$$C_6H_4\begin{cases}N=CH-NH\,.\,C_6H_5\\CH_3\end{cases}+C_6H_4\begin{cases}NH_2\,.\,HCl\\CH_3\end{cases}.$$

Während des Abkühlens der Lösung schied sich aber das salzsaure Salz des Amidins in feinen Nadeln ab, während freies p-Toluidin in Alkohol gelöst blieb; das erhaltene Amidin ist demnach stärker basisch als p-Toluidin. Die Krystalle wurden abesaugt, mit etwas abs. Alkohol gewaschen und hierauf mit NH_3 zersetzt. Das abgeschiedene Amidin wurde auf einem Thonteller getrocknet und in Petroläther mit etwas Alkohol gelöst, aus welchem es in schönen derben Prismen vom Schmelzp. 132° auskrystallisirte.

0,2041 Grm. Subst. gaben bei 14° u. 762 Mm. Druck 23,4 Ccm. N.
0,2082 Grm. Subst. gaben 0,1306 Grm. H_2O u. 0,6113 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,00	80,07 %
H	6,66	6,92 „
N	13,33	13,50 „.

Eine bei 13° gesättigte Petrolätherlösung enthielt in 50 Ccm 0,0830 Grm. des Körpers gelöst.

Um das Platindoppelsalz herzustellen, wurde das Amidin in heissem Eisessig gelöst, mit conc. HCl versetzt und mit

Platinchlorid gefällt, es bildet glänzende, gelbe Blättchen und zeigt einen Schmelzp. von 127°.

0,1135 Grm. des Salzes gaben 0,0267 Grm. Pt.

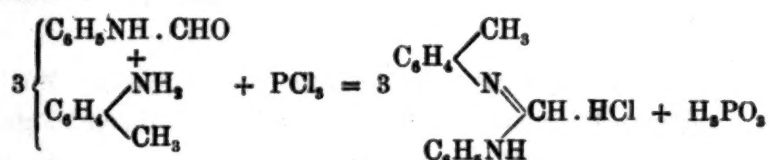
	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,42	23,36 %.

Das pikrinsaure Salz erhielt man durch Lösung des Amidins in heissem Eisessig und Zusatz von in Eisessig gelöster Pikrinsäure; es schieden sich bald feine, glänzende Nadeln aus vom Schmelzp. 209°.

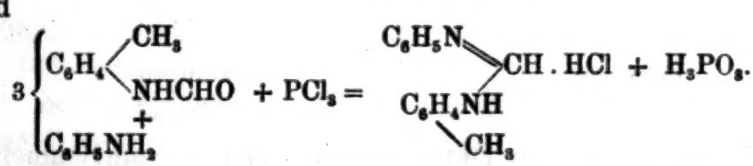
0,0651 Grm. Subst. gaben bei 13,5° u. 756 Mm. Druck 9,00 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,94	16,18 %.

Nun bleibt die Frage offen, ob die Base RNH_2 den Rest $RN=$ oder R_1NH verdrängt hat. Die eben durchgeführten Reactionen geben keinen Aufschluss darüber, ob die bis jetzt gebrauchte Formulirung der neuen Amidine die richtige ist. Um nun zu wissen, ob im ersten Falle der Rest $C_6H_5N=$ oder C_6H_5NH- durch das p-Toluidin verdrängt wurde, versuchte man die hergestellten Amidine auf einem anderen Wege, aus den entsprechenden Formylverbindungen und Basen durch Einwirkung von PCl_3 zu gewinnen. Es ist zu erwarten:



und



Nach der ersten Gleichung müsste das gemischte Amidin vom Schmelzp. 132°, nach der zweiten das vom Schmelzp. 120° entstehen.

Um das letztere darzustellen, verreibt man 5 Grm. p-Formtoluid mit 3,6 Grm. Anilin in einem Mörser, wobei man die Erscheinung beobachtet, dass die entstandene Lösung bei weiterem Reiben erstarrt. Dieses feste Produkt trägt man unter fortwährendem Rühren in einen Ueberschuss von PCl_3

ein, wobei unter lebhafter Reaction das salzsaure Salz des Amidins entsteht. Das Reactionsgemisch wird mit Wasser versetzt, tüchtig umgerührt und der entstandene grün gefärbte Brei ca. 15 Minuten lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht den Rückstand tüchtig mit Wasser und zersetzt ihn hierauf mit NH_3. Das Amidin scheidet sich dadurch als weisse Masse ab, nach dem Trocknen wird es schnell in heissem Petroläther gelöst, aus welchem es in glänzenden, weissen Nadeln vom Schmelzp. 98° ausscheidet. Das Amidin löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Ligroin und Petroläther.

0,2456 Grm. Subst. gaben bei 12° u. 746 Mm. Druck 28,2 Ccm. N.
0,1754 Grm. Subst. gaben 0,1071 Grm. H_2O u. 0,5144 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,00	79,98 %
H	6,66	6,37 „
N	13,33	13,35 „.

Das Platindoppelsalz wurde erhalten durch Fällen aus Eisessiglösung, es bildet gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 207°.

0,0894 Grm. Subst. gaben 0,0209 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,42	23,37 %.

Das pikrinsaure Salz wurde aus Eisessiglösung mit in Eisessig gelöster Pikrinsäure gefällt, es bildet glänzende, gelbe Nadeln, welche bei 196° schmelzen.

0,1300 Grm. Subst. gaben bei 13,5° u. 755 Mm. Druck 17,3 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,94	15,96 %.

Wendet man nun zur Darstellung des Amidins vom Schmelzp. 132° 5 Grm. Formanilid + 4,8 Grm. p-Toluidin an, so wird beim Verreiben das Gemisch flüssig, trotzdem beide Substanzen feste Körper sind. Die weitere Darstellung ist analog der vorherbeschriebenen. Das abgeschiedene Amidin wird in heissem Petroläther gelöst, aus welchem es in Form kleiner derber Prismen vom Schmelzp. 102°, bei schnellem Erhitzen bei 104°, ausfällt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn und Petroläther.

1. 0,2843 Grm. Subst. gaben bei 12° u. 755 Mm. Dr. 33,00 Ccm. N.
2. 0,2227 Grm. Subst. gaben 0,1237 Grm. H_2O u. 0,6544 Grm. CO_2.
3. 0,2159 Grm. Subst. gaben 0,1285 Grm. H_2O u. 0,6338 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	80,00	—	80,14	80,06 %
H	6,66	—	6,17	6,58 „
N	13,33	13,60 %	—	— .

Das Platindoppelsalz wurde aus Eisessig in Form hellgelber, glänzender Blättchen vom Schmelzp. 218° gefällt.

0,1587 Grm. des Salzes gaben 0,0369 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,42	23,31 %.

Das pikrinsaure Salz des Amidins wurde wie das vorherbeschriebene gewonnen, es bildet gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 193°.

0,1498 Grm. Subst. gaben bei 13° u. 748 Mm. Druck 20,6 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,94	15,96 %.

Entgegen der Voraussetzung hat nun der zuletzt eingeschlagene Weg nicht zu den beiden ersten, sondern zu zwei neuen Amidinen geführt. Man könnte nun nach den Untersuchungen von v. Pechmann über Benzenylamidine wohl vermuthen, dass die beiden Amidine von 98° und 102° Schmelzpunkt bei so geringer Differenz identisch sind. Aber schon aus ihrem Verhalten beim Umkrystallisiren geht hervor, dass sie verschieden sind. Der Körper von 98° löst sich viel leichter in heissem Petroläther, fällt schneller aus in weissen Nadeln, der Körper von 102° löst sich dagegen schwerer und fällt langsam in kleinen, derben Prismen aus. Eine Löslichkeitsbestimmung in Petroläther ergab, dass von dem Amidin von 98° bedeutend mehr, die doppelte Menge, gelöst war; es war gelöst vom Amidin 98° in 50 Ccm. einer bei 10° gesättigten Petrolätherlösung 0,5645 Grm., vom Amidin 102° in 50 Ccm. einer bei 10° gesättigten Petrolätherlösung 0,2648 Grm.

Das Amidin von 98° Schmelzp. geht aber durch Erhitzen in Petroläther in das von 102° über. 0,5 Grm. desselben wurden in der gerade erforderlichen Menge Petroläther gelöst und erhitzt, so dass die Lösung leicht ins Sieden kam. Nach dreistündigem Erhitzen wurde eine kleine Probe herausgenommen; die nach dem Verdampfen des Petroläthers zurückbleibende

Substanz schmolz auffallender Weise bei 83°—85°. Nach weiteren 2 Stunden hörte man mit dem Erhitzen der Lösung auf, aus welcher langsam derbe, feste Prismen auskrystallisirten, die bei 102° schmolzen.

Auch die Vermuthung, dass man auf einem der beschriebenen Wege zu höher molekularen Amidinen gelangt sei, bestätigte sich nicht. Deswegen wurden Molekulargewichtsbestimmungen aller vier Amidine angestellt, welche zum Theil nach der Beckmann'schen Methode durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel im Apparate von Beckmann ausführt wurden. Im Laufe der Untersuchung fiel der Druck von ca. 750 Mm. bis auf 739 Mm., weshalb sie bis zum Eintreten eines normalen Druckes unterbrochen wurde.

Methenylphenyl-p-tolylamidin: 120°.

Angewandt: 20,96 Grm. Benzol.

Gelöste Substanz:	Siedep. des Benzols:	Siedep. der Lösung:	Erhöhung:
1. 0,0872 Grm.	2,145°	2,20°	0,055°
2. 0,1819 „	2,145°	2,26°	0,115°

Molekulargewicht.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
M	210	205	203.

Methenylphenyl-p-tolylamidin: 132°.

Angewandt: 17,96 Grm. Benzol.

Gelöste Substanz:	Siedep. des Benzols:	Siedep. der Lösung:	Erhöhung:
1. 0,1128 Grm.	2,21°	2,28°	0,07°
2. 0,2297 „	2,21°	2,38°	0,17°

Molekulargewicht.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
M	210	243	203.

Methenylphenyl-p-tolylamidin: 98°.

Angewandt: 17,66 Grm. Benzol.

Gelöste Substanz:	Siedep. des Benzols:	Siedep. der Lösung:	Erhöhung:
1. 0,0935 Grm.	2,15°	2,22°	0,07°
2. 0,2020 „	2,15°	2,285°	0,135°

Molekulargewicht.

	Gefunden für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
M	210	222	228.

Nachstehende Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode von Raoult durch Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel im Apparate von Beckmann ausgeführt. Diese Methode wurde nur noch zu der später angegebenen Molekulargewichtsbestimmung des Methenyldiphenylamidins angewendet, da man bei steigender Concentration Gefahr läuft, dass die Amidine bei der Abkühlung vorzeitig auskrystallisiren.

Methenylphenyl-p-tolylamidin: 102°.

Angewandt: 21,90 Grm. Benzol.

Gelöste Substanz:	Siedep. des Benzols:	Siedep. der Lösung:	Erhöhung:
1. 0,1247 Grm.	5,72°	5,60°	0,12°
2. 0,2349 „	5,72°	5,48°	0,24°
3. 0,3613 „	5,72°	5,37°	0,35°

Molekulargewicht.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M	210	228	227	229.

Für die Verschiedenheit der Amidine von 98° und 102° Schmelzpunkt spricht auch noch, dass die Platinsalze in den Schmelzpunkten eine Differenz von 11°, die pikrinsauren eine von 3° zeigen.

Versuch, das Methenylmethyldiphenylamidin darzustellen,

$$C_6H_5N = CH—N\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}.$$

Die Versuche, den oben beschriebenen vier Amidinen in dem Methenylmethyldiphenylamidin ein weiteres isomeres hinzuzufügen, ist stets von Misserfolg begleitet gewesen.

Methenyldiphenylamidin wurde mit überschüssigem Jodmethyl drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Die entstandene

rothgefärbte, zähflüssige Masse wurde in heissem Wasser gelöst, abgekühlt und durch Filtriren von den abgeschiedenen schmierigen Oelen befreit. Beim Zersetzen mit NaOH trat ein geringer Niederschlag ein, der sich zusammenballte, aber schon während des Abfiltrirens sich zersetzte. Der Niederschlag zeigte Geruch nach Methylanilin, löste sich sehr leicht in Salzsäure und hatte demnach starke basische Eigenschaften. Weitere Ansätze von Diphenylamidin mit ca. einem Drittel Ueberschuss an Jodmethyl wurden drei bezw. zehn Stunden lang unter Druck auf 100° erhitzt, stets zeigten sie dieselbe zähe Flüssigkeit und verhielten sich wie der erste Ansatz.

Da sich das abgeschiedene feuchte Produkt stets zersetzte, wurde versucht, Wasser bei der Behandlung ganz auszuschliessen und das entstandene jodwasserstoffsaure Salz mit alkoholischem Kali zu zersetzen. Es wurde Diphenylmethenylamidin mit der anderthalbfachen Menge des erforderlichen Jodmethyls zehn Stunden lang unter Druck auf 100° erhitzt. Dann wurde das überschüssige Jodmethyl auf dem Wasserbade verdampft, die rothe, zähe Flüssigkeit in Alkohol gelöst und das entstandene jodwasserstoffsaure Salz mit Aether gefällt. Wie vorher die wässrige Lösung wurde auch die alkoholische durch Erhitzen und schnelles Abkühlen möglichst von schmierigen Bestandtheilen befreit. Auffallender Weise erhielt man bei einer kleinen Probe alkoholischer Lösung, die mit Aether versetzt wurde, schöne weisse Krystalle, während bei Zusatz von Aether zur ganzen alkoholischen Lösung eine ölige Abscheidung eintrat. Die bei der kleinen Probe erhaltenen Krystalle zersetzten sich beim Behandeln mit wässriger Natronlauge.

Jodmethyl reagirt aber schon leicht in der Kälte; daher wurden ca. 3 Grm. Diphenylmethenylamidin in kaltem abs. Alkohol und etwas Aether gelöst und mit einem Ueberschuss von Jodmethyl ruhig längere Zeit stehen gelassen. Nach einigen Tagen trat eine geringe Menge Krystalle in Form feiner Nadeln auf, diese verschwanden aber allmählich wieder in der Flüssigkeit, bis nach ca. 14 Tagen sich in einer Nacht eine ziemliche Menge feiner, glänzender Blättchen vom Schmelzp. 205° ausschied. Eine kleine Probe wurde mit Natronlauge behandelt, worin sie sich vollständig löste; weiter wurde eine Probe mit feuchtem Ag_2O verrührt, der dünne

Brei filtrirt und eingedampft, eine geringe Menge zurückbleibender Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen sofort. Man behandelte nun die ganze Menge mit Silberoxyd und erhielt zuletzt einen festen Rückstand von geringer Menge, der sich schnell zersetzte und einen starken Geruch nach Methylanilin zeigte.

Versuch, das Methenyläthyldiphenylamidin darzustellen,

$$C_6H_5N=CH-N\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}.$$

Methenyldiphenylamidin wurde mit überschüssigem Jodäthyl ebenfalls drei Stunden lang auf 180° erhitzt und ergab eine rothe, zähe Flüssigkeit, welche genau wie die mit Jodmethyl erhaltene behandelt wurde, aber auch zu keinem Ziele führte.

Man erhitzte nun 5 Grm. Methenyldiphenylamidin mit 25 Grm. Jodäthyl zehn Stunden lang unter Druck auf 100°. Das überschüssige Jodäthyl wurde abgedampft und die zurückgebliebene rothe Schmiere mit conc. Natronlauge zersetzt, was sehr langsam vor sich ging. Der entstandene weisse Körper wurde auf dem Thonteller getrocknet, sein Schmelzpunkt von 132° zeigte auf Methenyldiphenylamidin.

Ausserdem wurden 2,5 Grm. Methenyldiphenylamidin mit einem Ueberschuss von Jodäthyl 3,5 Stunden lang auf 100° erhitzt, es fielen derbe Krystalle aus, die ein jodwasserstoffsaures Salz waren und mit Natronlauge einen weissen Körper lieferten, der trocken bei 133°—135° schmolz. Es wurde nun nochmals etwas Jodäthyl zugesetzt und noch drei Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich in geringerer Menge Krystalle in Blättchenform aus; mit Natronlauge gaben sie einen weissen Körper, der, getrocknet bei 95°, aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt bei 135°—136° schmolz, es war mithin Methenyldiphenylamidin. Die Benzollösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und lieferte fast gar keinen Rückstand. Nach diesen Versuchen wurde die Darstellung des Aethylderivates aufgegeben.

Versuch, das Methenylacetyldiphenylamidin darzustellen,

$$C_6H_5N=CH-N\begin{matrix}C_6H_5\\COCH_3\end{matrix}.$$

Zur Darstellung des Acetylderivates wurde Methenyldiphenylamidin mit Ueberschuss von Acetamid über freier Flamme geschmolzen, wobei sich keinerlei Reaction zeigte, NH_3 war nicht zu bemerken. Die Schmelze erstarrte sehr leicht; zur Entfernung des Acetamids löste man die Schmelze in Wasser, hierauf gab man Alkohol zu; aus der verdünnten alkoholischen Lösung schieden sich rasch Krystalle aus vom Schmelzp. 135°, sie waren unverändertes Ausgangsmaterial.

Ferner löste man Methenyldiphenylamidin in Pyridin und versetzte mit Acetylchlorid. Auf Zusatz von Wasser trat ein öliger Niederschlag ein, der nach längerem Stehen noch nicht krystallisirt war.

Auch durch Behandlung des Amidins mit Essigsäureanhydrid war das gewünschte Acetylderivat nicht zu erhalten.

5 Grm. Methenyldiphenylamidin wurden mit wenig Ueberschuss von Essigsäureanhydrid vier Stunden lang auf 180° erhitzt. Es entstand eine braune, ölige Flüssigkeit, welche von dem überschüssigen Essigsäureanhydrid durch Erhitzen mit Alkohol auf dem Wasserbade befreit wurde; nach Entweichen des gebildeten Essigäthers liess man den Rückstand abkühlen und erstarren. Die feste Masse wurde in Aether gelöst, zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht, die Lösung filtrirt und mit Ligroin versetzt. Es schieden sich bald feine, weisse, glänzende Krystalle vom Schmelzp. 111° ab, die sich durch Abspalten von Anilin beim Kochen in Wasser als Acetanilid zu erkennen gaben.

Zuletzt liess man noch Acetylchlorid auf Methenyldiphenylamidin in ätherischer Lösung einwirken; es fiel auf Zusatz von Acetylchlorid zur ätherischen Lösung des Amidins sofort ein weisser Körper aus, der sich als salzsaures Methenyldiphenylamidin erwies. In der ätherischen Lösung befand sich noch ein geringer Rückstand, der getrocknet bei 105° schmolz, nach einmaligem Umskrystallisiren aus Alkohol bei 110°. Dem

Schmelzpunkt nach war es Acetanilid, der geringen Menge wegen wurde eine weitere Untersuchung unterlassen.

Versuch, das Methenylbenzoyldiphenylamidin darzustellen,

$$C_6H_5N = CH - N\begin{matrix}C_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}.$$

Man suchte das Benzoylderivat durch Behandeln des Methenyldiphenylamidins in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid zu gewinnen. Eine conc. Lösung des Amidins in Pyridin wurde mit Benzoylchlorid versetzt, bei Zugabe von Wasser trat ein reichlicher, öliger Niederschlag ein, der bald erstarrte. Der Krystallbrei wurde mit Salzsäure gewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 135°, waren somit unverändertes Ausgangsprodukt.

Ausserdem suchte man das Benzoylderivat durch Einwirken von Benzoylchlorid auf Methenyldiphenylamidin in ätherischer Lösung zu gewinnen. Zu einer ätherischen Lösung von Methenyldiphenylamidin wurde Benzoylchlorid im Ueberschuss gegeben. Sofort schieden sich feine, weisse Nadeln ab, die das salzsaure Salz einer Base waren und bei 220° noch nicht schmolzen. Durch Zersetzen mit Natronlauge erhielt man die Base, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren keinen constanten Schmelzpunkt zeigte, sie schmolz zwischen 107°—114°.

1. 0,1725 Grm. Subst. gaben bei 10° u. 750 Mm. Druck 19,1 Ccm. N.
2. 0,1422 Grm. Subst. gaben bei 10° u. 750 Mm. Druck 15,2 Ccm. N.
3. 0,1631 Grm. Subst. gaben 0,0873 Grm. H_2O u. 0,4760 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	79,58	—	—	79,59 %
H	6,12	—	—	5,94 „
O	14,28	13,07	12,65 %	— .

Die ätherische benzoylchloridhaltige Lösung wurde eingedampft, es blieb eine ziemliche Menge feiner, weissen Blättchen zurück, die, auf dem Thonteller getrocknet, bei 156° schmolzen. Löste man die Blättchen in Alkohol und fällte sie mit Wasser, so schieden sie sich ebenfalls in Form weisser, glänzender

Blättchen vom Schmelzp. 156° ab. Die Bildung von Acetanilid bei dem Acetylderivat liess vermuthen, dass der entstandene Körper Benzanilid sei.

0,1911 Grm. Subst. gaben bei 10° u. 754 Mm. Druck 11,8 Ccm. N.
0,1334 Grm. Subst. gaben 0,0690 Grm. H_2O u. 0,3902 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$:	Gefunden:
C	79,18	79,09 %
H	5,58	5,74 „
N	7,10	7,32 „.

Die Analyse bestätigt somit, dass der in der ätherischen Lösung befindliche Körper Benzanilid, der sich sofort ausscheidende salzsaures Methenyldiphenylamidin war. Die bei den beiden N-Bestimmungen auftretende Abweichung von 1,2 bis 1,6 % vom theoretischen Gehalt ist jedenfall dadurch zu erklären, dass das ausgeschiedene Methenyldiphenylamidin geringe Mengen Benzanilid enthielt.

Verhalten des Methenyldiphenylamidins gegen Salpetersäure.

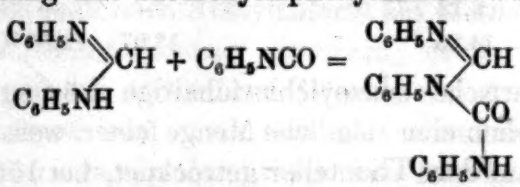
Methenyldiphenylamidin löste man in rauchender Salpetersäure und liess es zwölf Stunden lang ruhig stehen; hierauf fällte man mit Wasser. Es schieden sich gelbliche Flocken ab die, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzp. 144° bildeten. Die Stickstoffbestimmung ergab, dass sich p-Nitranilin gebildet hatte.

0,1822 Grm. Subst. gaben bei 10° u. 755 Mm. Druck 31,1 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	20,28	20,26 %.

Versuch, Methenyldiphenylamidin mit Phenylisocyanat zu verbinden.

Das Phenylisocyanat lässt seiner Reactionsfähigkeit nach eine Verbindung mit Methenyldiphenylamidin wohl erwarten.

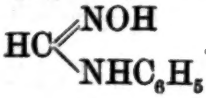


1 Grm. Methenyldiphenylamidin wurde mit Phenylisocyanat im Ueberschuss über freier Flamme erhitzt; aus der Lösung

schieden sich allmählich lange Nadeln ab, welche, auf einem Thonteller getrocknet, bei 128° schmolzen. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen sie bei 135°, es war somit eine Reaction zwischen beiden Substanzen nicht eingetreten, sondern das Ausgangsmaterial wieder erhalten.

Eine analoge Umsetzung wie oben hätte auch zwischen Phenylsenföl und Methenyldiphenylamidin stattfinden müssen, was aber nicht der Fall war.

Methenylphenylamidoxim,



Mit salzsaurem Hydroxylamin reagirt Methenyldiphenylamidin unter Bildung eines Methenylphenylamidoxims nach der Gleichung:

$$C_6H_5N{=}CH - NHC_6H_5 + OH \cdot NH_2 \cdot HCl =$$
$$NOH{=}CH - NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl.$$

Methenyldiphenylamidin mit salzsaurem Hydroxylamin giebt beim Erhitzen über freier Flamme in verdünnter alkoholischer Lösung einen in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmelzp. 128°—129°, welcher seinen Stickstoff ausserordentlich leicht abgiebt.

0,1675 Grm. Subst. gaben bei 19° u. 752 Mm. Druck 30,5 Ccm. N.
0,1893 Grm. Subst. gaben 0,1087 Grm. H_2O u. 0,4275 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_7H_8N_2O$:	Gefunden:
C	61,76	61,59 %
H	5,88	6,38 „
N	20,58	20,61 „.

Methenyldiphenylhydrazidin,
$C_6H_5NH{-}N{=}CH{-}NHC_6H_5$.

3 Grm. Methenyldiphenylamidin wurden mit Phenylhydrazin im Ueberschuss eine Stunde lang auf 100° erhitzt, wobei die Lösung eine blutrothe Farbe annimmt. Beim Erkalten krystallisiren Blättchen aus, die durch anhaltendes Waschen mit Ligroin immer heller werden und sich nur sehr schwer rein erhalten lassen, sie behielten eine schwache gelbe Färbung und schmolzen bei 90°—91°. Das enstandene

Hydrazidin zersetzt sich sehr leicht, auch im evacuirten Exsiccator lässt es sich nur kurze Zeit aufbewahren.

0,1048 Grm. Subst. gaben bei 20,5° u. 761 Mm. Druck 18,7 Ccm. N.
0,1355 Grm. Subst. gaben 0,0779 Grm. H_2O u. 0,3663 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3$:	Gefunden:
C	73,93	73,72 %
H	6,16	6,38 „
N	19,90	20,27 „.

Darstellung des Methenyldiphenylamidins aus Formanilid + Anilin mit PCl_3.

$$3\begin{cases}C_6H_5NH\,.\,CHO\\ +\\ C_6H_5NH_2\end{cases} + PCl_3 = 3\,\begin{matrix}C_6H_5N\\ \diagdown\!\!\diagup\\ C_6H_5NH\end{matrix}\!\!>CH\,.\,HCl + H_3PO_3\,.$$

10 Grm. Formanilid und 7,6 Grm. Anilin werden, zusammen verrieben, in einen Ueberschuss von PCl_3 eingetragen, das Reactionsprodukt mit Wasser zersetzt, der entstandene grünliche Brei ca. 15 Minuten lang auf 100° erhitzt, sodann filtrirt, mit H_2O gewaschen und mit NH_3 zersetzt. Das abgeschiedene Amidin wurde getrocknet und aus Alkohol und Petroläther umkrystallisirt; die abgeschiedenen feinen Nadeln schmolzen bei 135°.

Zum Vergleich des aus 2 Mol. Anilin mit Orthoameisenäther und des aus Formanilid und Anilin mit PCl_3 hergestellen Methenyldiphenylamidins wurden Löslichkeitsbestimmungen und Molekulargewichtsbestimmungen gemacht, welche ergaben, dass die auf beiden Wegen hergestellten Amidine indentisch sind.

Von dem mit PCl_3 hergestellten Amidin waren in 50 Ccm. einer bei 9° gesättigten Petrolätherlösung 0,0212 Grm., von dem mit Orthoameisenäther und Anilin hergestellten waren in 50 Ccm. einer bei 9° gesättigten Petrolätherlösung 0,0200 Grm. enthalten. Die Molekulargewichtsbestimmungen des mit PCl_3 dargestellten Amidins wurde im Apparate von Beckmann nach der Methode von Raoult durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ausgeführt.

Angewandt: 21,65 Grm. Benzol.

Angewandte Substanz:	Gefrierp. des Benzols:	Gefrierp. der Lösung:	Depression:
1. 0,1019 Grm.	5,72°	5,60°	0,12°
2. 0,1880 „	5,72°	5,51°	0,21°

Molekulargewicht.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
M	196	208	219.

Die Molekulargewichtsbestimmung des mit Orthoameisenäther gewonnenen, sowie die des Methenyldi-p-tolylamidins, wurden nach der Beckmann'schen Methode der Bestimmung der Siedepunkterhöhung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel im Apparate von Beckmann ausgeführt.

Angewandt: 18,90 Grm. Benzol.

Angewandte Substanz:	Siedep. des Benzols:	Siedep. der Lösung:	Erhöhung:
1. 0,1024 Grm.	2,21°	2,28°	0,07°
2. 0,2033 „	2,21°	2,35°	0,14°

Molekulargewicht.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
M	196	208	214.

Das zur Darstellung des Amidins 132° verwendete Methenyldi-p-tolylamidin wurde aus 2 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. Orthoameisenäther gewonnen.

Molekulargewichtsbestimmung.
Angewandt: 17,51 Grm. Benzol.

Angewandte Substanz:	Siedep. des Benzols:	Siedep. der Lösung:	Erhöhung:
1. 0,1983 Grm.	2,00°	2,135°	0,135°
2. 0,4250 „	2,00°	2,255°	0,255°

Molekulargewicht.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
M	224	226	257.

Das Pikrat des Methenyldiphenylamidins wurde wie die schon früher erwähnten erhalten; es krystallisirt in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 187°, die in Wasser, Alkohol leicht, in heissem Eisessig sehr leicht, in kaltem schwer löslich sind.

0,2187 Grm. Subst. gaben bei 11° u. 768 Mm. Druck 29,6 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	16,47	16,27 %.

Das Platindoppelsalz erhält man durch Fällen mit $PtCl_4$ aus Eisessiglösung in kleinen, hellgelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 228° (unter Bräunung).

0,1723 Grm. Subst. gaben 0,0417 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,24	24,20 %.

Das Pikrat des Methenyldi-p-tolylamidins krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 211°.

0,2100 Grm. Subst. gaben bei 13° u. 758 Mm. Druck 27,5 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,45	15,33 %.

Das Platindoppelsalz wurde in goldgelben, glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 211° unter Bräunung schmolzen.

0,1016 Grm. Subst. gaben 0,0227 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,58	22,34 %.

Zum Vergleich mit dem Amidin vom Schmelzp. 132° wurde eine Löslichkeitsbestimmung gemacht, welche ergab, dass in 50 Ccm. einer bei 16° gesättigten Petrolätherlösung 0,0507 Grm. Substanz enthalten war.

Von Interesse war nun zu sehen, ob die bei den Methenylphenyl-p-tolylamidinen auftretenden Verhältnisse bei den Methenylphenyl-o-tolylamidinen wiederkehren.

Methenylphenyl-o-tolylamidin,
$C_6H_5N=CH—NHC_6H_4.CH_3$.

Ein Ansatz von 10 Grm. Methenyldiphenylamidin mit einem kleinen Ueberschuss von o-Toluidin wurde anderthalb Stunde lang auf 100° erhitzt. Das Reactionsprodukt erstarrte zu einem festen Krystallkuchen, der zerdrückt und auf einem Thonteller getrocknet wurde. Die Masse wurde mehrmals mit heissem Petroläther ausgezogen; die Umsetzung war keine vollständige, es blieb eine schwerer lösliche Menge zurück, die sich in Alkohol und Petroläther leicht löste und daraus in langen Nadeln vom Schmelzp. 136° auskrystallisirte; es war mithin nicht umgesetztes Methenyldiphenylamidin. Die o-Tolylverbindung hat den Schmelzp. 97°—98°.

0,1417 Grm. Subst. gaben bei 14° u. 748 Mm. Druck 16,7 Ccm. N.
0,2557 Grm. Subst. gaben 0,1549 Grm. H_2O u. 0,7528 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C	80,00	80,29 %
H	6,66	6,80 „
N	13,33	13,62 „.

Das Platindoppelsalz bildet kleine, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 205°—206°.

0,1094 Grm. Subst. gaben 0,0257 Grm. Pt.

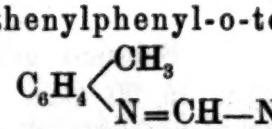
	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,42	23,49 %.

Das pikrinsaure Salz krystallisirt in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 170°.

0,0760 Grm. Subst. gaben bei 14,5° u. 742 Mm. Druck 10,6 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,94	15,95 %.

Methenylphenyl-o-tolylamidin,



10 Grm. Methenyldi-o-tolylamidin wurden mit geringem Ueberschuss von salzsaurem Anilin mit etwas Alkohol eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Es zeigte sich aber, dass eine Umsetzung nicht stattgefunden hatte.

Ein neuer Ansatz wurde nun mit freiem Anilin ca. drei Stunden lang auf 100° erhitzt. Das flüssige Reactionsprodukt erstarrte nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei, der auf einem Thonteller getrocknet wurde und bei 105°—110° schmolz. Die trockne Masse wurde mehrmals mit heissem Petroläther ausgezogen, aus welchem ein Körper gewonnen wurde, der den Schmelzp. 98°—99° hat. Auch hier war die Umsetzung keine vollständige; es blieb ein Rückstand, der, aus Alkohol und Ligroin umkrystallisirt, bei 125°—127° schmolz, nach einer zweiten Umkrystallisation bei 129°, demnach auf nicht umgesetztes Methenyldi-o-tolylamidin hinwies.

0,2078 Grm. Subst. gaben bei 14,5° u. 745 Mm. Druck 23,9 Ccm. N.
0,3014 Grm. Subst. gaben 0,1845 Grm. H_2O u. 0,8871 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,00	80,26 %
H	6,66	6,85 „
N	13,33	13,23 „.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 206°.

0,2356 Grm. Subst. gaben 0,0552 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,42	23,42 %.

Das in gelben Nadeln krystallisirende Pikrat schmilzt bei 171°—172°.

0,2160 Grm. Subst. gaben bei 18° u. 752 Mm. Druck 30,4 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,94	16,05 %.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab, dass vom Amidin $C_6H_5N = CH - NHC_6H_4 . CH_3$ in 50 Ccm. der bei 15,5° gesättigten Petrolätherlösung 0,2176 Grm., vom Amidin $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\N = CH - NHC_6H_5\end{cases}$ in 50 Ccm. der bei 15,5° gesättigten Petrolätherlösung 0,2254 Grm. Substanz gelöst war, während vom Methenyldi-o-tolylamidin in 50 Ccm. einer bei 16° gesättigten Petrolätherlösung nur 0,0456 Grm. Substanz enthalten war.

Diese Löslichkeitsbestimmungen zeigen, dass aus dem Methenyldiphenylamidin und dem Methenyldi-o-tolylamidin durch Einwirkung von o-Toluidin bezw. Anilin andere Amidine entstanden sind, diese aber wieder unter sich gleich sind; ausserdem spricht noch für letzteres das Zusammenfallen der Schmelzpunkte der Platindoppel- und pikrinsauren Salze.

Methenylphenyl-o-tolylamidin, $C_6H_5N=CH—NHC_6H_4 . CH_3$, aus o-Formtoluid und Anilin mit PCl_3.

Entsprechende Mengen von o-Formtoluid und Anilin wurden mit überschüssigem PCl_3 versetzt und dem Reactionsgemisch untes gleichzeitigem Erwärmen auf 100° etwas Wasser zugegeben, bis ein dicker Brei entstand. Derselbe wurde dann abgesaugt, mit NH_3 zersetzt, filtrirt und mit Wasser gewaschen, zwischen Filtrirpapier abgepresst und im Exsiccator getrocknet. Die etwas gelb gefärbte Masse wurde mit Petroläther ausgezogen und gab schöne Krystalle vom

Schmelzp. 99°—100°, die nochmals umkrystallisirt bei 100° schmolzen.

0,0962 Grm. Subst. gaben bei 16° u. 758 Mm. Druck 11,1 Ccm. N.
0,1931 Grm. Subst. gaben 0,1141 Grm. H_2O u. 0,5670 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,00	80,05 %
H	6,66	6,56 „
N	13,33	13,39 „.

Das in gelben Nadeln krystallisirende Pikrat schmolz bei 168°—169°.

0,1126 Grm. Subst. gaben bei 19° u. 746 Mm. Druck 16,00 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,94	16,00 %.

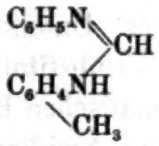
Das Platindoppelsalz schmolz bei 206°—207°.

0,1592 Grm. Subst. gaben 0,0372 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,42	23,36 %.

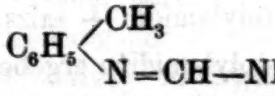
In 50 Ccm. einer bei 16° gesättigten Petrolätherlösung waren von dem freien Amidin 0,2224 Grm. gelöst.

Die Schmelzpunkte der Platindoppelsalze und Pikrate, sowie die Löslichkeitsbestimmungen ergeben, dass die beiden vorher beschriebenen Amidine mit diesem Amidin vom Schmelzpunkt 100° identisch sind und mithin die Constitution



haben.

Methenylphenyl-o-tolylamidin,



aus Formanilid, o-Toluidin und PCl_3.

Entsprechende Mengen von Formanilid und o-Toluidin wurden mit PCl_3 versetzt und weiter behandelt wie die entsprechenden Ansätze des p-Toluidins. Das rohe Amidin wurde aus Petroläther und Benzol umkrystallisirt und hat den Schmelzp. 109°—110°.

0,1421 Grm. Subst. gaben bei 17° u. 750 Mm. Druck 16,8 Ccm. N.
0,1287 Grm. Subst. gaben 0,0748 Grm. H_2O u. 0,3788 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,00	80,27 %
H	6,66	6,45 „
N	13,33	13,44 „.

Das in kleinen Blättchen krystallisirende Platindoppelsalz schmitzt bei 209°—210°.

0,1282 Grm. Subst. gaben 0,0302 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,42	23,55 %.

Das Pikrat krystallisirt in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 176°.

0,0952 Grm. Subst. gaben bei 22° u. 754 Mm. Druck 13,8 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,94	16,26 %.

Das Methenylphenyl-o-tolylamidin von 100° geht jedenfalls durch Erhitzen in das Amidin von 110° über, denn nach zweistündigem Erhitzen in Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 106°—108°; es wurde dieselbe Lösung noch weitere zwei Stunden erhitzt, jedoch trat während des Auskrystallisirens Zersetzung ein.

Schluss.

Durch die vorliegende Untersuchung ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass disubstituirte aromatische Amidine $RN=CH-NHR_1$ mit aromatischen Basen RNH_2, bezw. deren salzsauren Salzen, gemischte Amidine erzeugen, dass

1. Methenyldiphenylamidine + p-Toluidin,
2. Methenyldi-p-tolylamidin + salzs. Anilin

isomere Methenylphenyl-p-tolylamidine ergeben, welche den aus

p-Formtoluid + Anilin und
Formanilid + p-Toluidin

durch Einwirkung von PCl_3 entstehenden isomer sind. Diese aus den Formylverbindungen und Aminen mit PCl_3 hergestellten Amidine zeigen eine Schmelzpunktdifferenz von 4°, zeigen aber in Löslichkeit, Platindoppelsalzen und pikrinsauren Salzen genügend grosse Verschiedenheiten, um als isomer gelten zu können.

Die Methenylphenyl-o-tolylamidine zeigen theilweise ein anderes Verhalten.

Die aus Methenyldiphenylamidin + o-Toluidin und aus Methenyldi-o-tolylamidin + Anilin entstehenden Methenylphenyl-o-tolylamidine sind in Schmelzpunkten und Salzen fast ganz, in Löslichkeit gänzlich übereinstimmend. Mit dem aus o-Formtoluid + Anilin mit PCl_3 dargestellten Amidin sind sie nach Schmelzpunkt, Löslichkeit und Salzen identisch. Von dem letzteren weicht nun das aus Formanilid + o-Toluidin mit PCl_3 entstehende Methenylphenyl-o-tolylamidin in Schmelzpunkt, Löslichkeit und Salzen sehr ab.

Die Untersuchung der aus den Formylverbindungen und Aminen mit PCl_3 hergestellten Amidine hat ergeben, dass

1. die Methenylphenyl-p-tolylamidine in den Schmelzpunkten eine Differenz von 4°, die Methenylphenyl-o-tolylamidine eine von 9°—10° aufzeigen,

2. in der gleichen Menge Lösungsmittel unter gleichen Umständen von dem niedriger schmelzenden Amidin stets die doppelte Menge Substanz gelöst war,

3. in den Schmelzpunkten der Platindoppelsalze und pikrinsauren Salze Differenzen auftreten, so dass man nicht umhin kann, die entstandenen Methenylphenyl-p-tolylamidine bezw. die Methenyl-o-tolylamidine als isomer anzusehen.

Da nun aber ausserdem das niedriger schmelzende Methenylphenyl-p-tolylamidin durch Erhitzen in Petroläther in das höher schmelzende übergeführt werden kann, auch durch gleiche Behandlung der Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden Methenylphenyl-o-tolylamidins um 6°—8° stieg, so ist die Annahme einer durch Umkrystallisiren aus Alkohol verursachten Umlagerung der v. Pechmann'schen Benzenylphenyltolylamidine durch vorliegende Umlagerung kräftig unterstützt.[1])

[1]) Ich hoffe, in nächster Zeit einige weitere Versuche über obigen Gegenstand veröffentlichen zu können. R. Walther.

Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile;

von

O. Hesse.

Erste Mittheilung.

Vor einigen Jahren stellte ich am Schlusse einer Mittheilung[1]) über einige Flechtenstoffe eine weitere Untersuchung auf diesem Gebiete in Aussicht, welche ich mir nun erlaube, ausführlich mitzutheilen.

Ehe ich indes auf den Gegenstand übergehe, möchte ich einige Bemerkungen über die Bestimmung und die von mir geübte Extraction der Flechten vorbringen. Bekanntlich haben sich seit etwa 40 Jahren, dass ich mich das erste Mal mit dem Studium der Flechten näher befasste, die Verhältnisse in der Lichenologie, was die botanische Seite derselben betrifft, ganz erheblich verändert, indem man auf Grund morphologischer Unterschiede, wie z. B. die Form und Anzahl der Sporen, nicht nur neue Arten und selbst neue Familien aufstellte, die man vordem mit oder in andern Arten, bezw. Familien zusammenfasste, sondern man hat selbst manche Art in anderen Familien eingereiht und wieder ganze Familien im System der Lichenologie an einen andern Ort gestellt. So hat z. B. Reinke die Roccellen, welche in ihrem Aeussern eine gewisse Aehnlichkeit mit den Ramalinen haben und deshalb bis vor Kurzem in die Nähe derselben gestellt wurden, in den Graphidaceentribus verwiesen, der bis jetzt ganz unscheinbare Flechten enthielt, die äusserlich wesentlich verschieden von den Ramalinen sind, während die Roccellen im Bau der Apothecien allerdings mit den Graphidaceen übereinstimmen.

Ausser dieser Unterscheidung, welche ja eine gewisse Berechtigung hat, wurde aber von Nylander noch eine Unterscheidung der Flechten auf Grund chemischer Reactionen vorgenommen. Es wurden so von Nylander Arten aufgestellt,

---

[1]) Ann. Chem. 284, 191.

ohne dass vorher untersucht wurde, welche Bewandniss es mit diesen Reactionen hat und in wie weit sie einen Schluss auf die Eigenart der betreffenden Flechten gestatten. So zeigt z. B. die Evernsäure auf Zusatz von wenig Chlorkalklösung eine gelbe Farbe, allein wenn diese Säure durch irgend welche Einflüsse zersetzt wird, so giebt nun das Produkt mit Chlorkalklösung eine mehr oder weniger rothe Farbe.

Eine solche Artenunterscheidung würde somit erst die chemische Kenntniss der Stoffe voraussetzen, durch welche diese Flechten charakterisirt erscheinen. Sind erst diese Stoffe bekannt, dann lässt es sich weit eher beurtheilen, in wie weit in einem gegebenen Falle eine Artunterscheidung geboten erscheint oder nicht. Zudem würde zu ermitteln sein, ob ein und dieselbe Flechtenart unter den verschiedensten Verhältnissen immer dieselben Stoffe erzeugt.

Natürlich kommt es bei der chemischen Untersuchung der Flechten in erster Linie ganz besonders darauf an, dass die untersuchten Flechten auch wirklich die sind, für welche sie ausgegeben werden.

Was diesen Punkt betrifft, so war ich bemüht, diese Pflanzen an der Hand des vortrefflichen Werkes von Sydow: „Die Flechten Deutschlands" auch richtig zu bestimmen. Jedoch habe ich in Zweifelfällen die betreffenden Flechten noch lichenologischen Autoritäten vorgelegt. Von letzteren erhielt ich zudem, wie ich hier anführen möchte, auch mehrere ausländische Flechten.

Was ferner die Art der Untersuchung der Flechten betrifft, so habe ich jene von Stenhouse[1]), nach welcher man die Flechten mit verdünnter Kalkmilch ausziehen soll, weil in den meisten Fällen ungenügend, verlassen, ganz abgesehen davon, dass manche Flechtenstoffe in ihrer Verbindung mit Kalk leicht verändert werden. Dagegen habe ich mich in den letzten Jahren zur Extraction dieser Pflanzen ausschliesslich des Aethers bedient, den ich schon früher[2]) mit Vortheil in einem Falle, bei Roccella tinctoria, anwandte. In besonderen Fällen war der angewandte Aether alkoholfrei, in den übrigen

[1]) Ann. Chem. 68, 72. [2]) Das. 139, 24.

möglichst alkoholfrei. Die meist gröblich zerkleinerte Flechte wurde am Rückflusskühler so lange mit Aether behandelt, bis derselbe bei seinem Verdunsten keinen lohnenden Rückstand mehr hinterliess. In der Regel dauerte diese Extraction bis gegen 10 Stunden lang. In Anwendung kamen 100 Ccm., bezw. 200 Ccm. Aether, je nach der Menge der vorhandenen Flechte. Hatte sich binnen 10 Stunden nichts Bemerkenswerthes aus dem Aether ausgeschieden, so diente derselbe zur Extraction einer neuen Menge Flechte. Hatte eine Ausscheidung stattgefunden, so wurde diese gesammelt und der Aether entweder sofort auf die Hälfte abdestillirt oder zuvor mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt und dann je nach den Umständen zur Hälfte oder bis auf ein kleines Volumen abdestillirt.

Diese Untersuchung hat nun, zum Theil auf Anregung von anderer Seite, einen grösseren Umfang angenommen als anfänglich beabsichtigt war, aus welchem Grunde ich die ganze Untersuchung in drei Abtheilungen vorlegen werde.

In der jetzigen ersten Abtheilung wurden folgende Flechten aufgenommen:

Usnea longissima, *U. barbata*, *Evernia vulpina*, *E. divaricata*, *E. prunastri*, *E. furfuracea*, *Ramalina pollinaria*, *R. ceruchis*, *Roccella Montagnei*, *R. fuciformis*, *R. peruensis*, *R. tinctoria*, *R. portentosa*, *R. canariensis*, *R. sinensis*, *R. decipiens*, *Darbishirella gracillima*, *Dendrographa leucophaea*, *Roccellaria intricata*, *Reinkella lirellina*, *Cladonia rangiferina*, *Cl. pyxidata*, *Cl. coccifera*, *Cl. rangiformis*, *Cetraria islandica*, *C. juniperina* und *C. pinastri*.

Die zweite Mittheilung, welche bald folgt, wird behandeln:

Parmelia perlata, *P. physodes*, *P. caperata*, *P. conspersa*, *Physcia stellaris f. adscendens*, *Xanthoria parietina*, *X. lychnea*, *X. candelaria*, *Candelaria concolor*, *Sticta Pulmonaria*, *Nephromium laevigatum*, *N. tommentosum*, *N. lusitanicum*, *N. arcticum*, *Gasparrinia medians*, *G. elegans*, *G. murorum* und *G. decipiens*.

Die dritte Mittheilung, welche in wenigen Monaten folgen dürfte, wird sich dann noch mit den folgenden Flechten befassen:

Lecanora sordida f. glaucoma, *L. sordida f. Swartzii*, *Baeomyces roseus*, *Rhizocarpon geographicum f. lecanorinum*, *do. f.*

geronticum, *do. f. contiguum*, *Cyphelium chrysocephalum* und *Lepra candelaria*.

Hieran wird sich noch eine Uebersicht dieser Stoffe etc. anschliessen.

Bevor ich jedoch auf die einzelnen Flechten übergehe, möchte ich hier noch den herzlichsten Dank allen denen aussprechen, welche mich bei dieser Untersuchung durch Rath und That unterstützt haben, insbesondere den Herren: Prof. Dr. v. Ahles-Stuttgart, Lehrer P. Allmendinger-Stockheim, Oberlandesgerichtsrath Dr. F. Arnold-München, Dr. O. V. Darbishire-Kiel, Prof. Dr. X. Rieber-Ehningen, Pfarrer Sautermeister-Schörzingen, Fabrikant Jul. Schrader-Feuerbach und Dr. A. Zahlbruckner-Wien.

Usnea longissima, Acharius.

Diese Flechte verdanke ich einestheils Hrn. Schrader-Feuerbach, welcher sie auf Buchen bei Garmisch sammelte, anderntheils habe ich dieselbe in der Nähe der Wasserfälle bei Rauhmünzach (Schwarzwald) auf Nadelholz gesammelt. Die Aetherlösung gab zunächst eine reichliche Krystallisation von Usninsäure, welche abfiltrirt wurde, worauf beim Verdunsten der nunmehrigen Aetherlösung eine reichliche Krystallisation erfolgte, die aus viel Barbatinsäure mit etwas Usninsäure bestand. Durch successive Behandlung der Masse mit wenig Aether liess sich diese Beimengung nahezu beseitigen und indem die gelöste Barbatinsäure in ihr Kaliumsalz übergeführt wurde, der Rest davon ganz entfernen. Einfacher ist es jedoch, wenn dieses Gemenge mit einem Gemisch von 9 Thln. Ligroïn und 1 Thl. Benzol ausgekocht wird, wobei die Usninsäure vollständig in Lösung geht und aus dieser Lösung durch Verdunsten wieder gewonnen werden kann oder wenn die ätherische Mutterlauge, aus welcher sich die Hauptmenge der Usninsäure abgeschieden hat, mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt wird, wobei die Barbatinsäure in Form ihres Kaliumsalzes zur Abscheidung gelangt, während die Usninsäure in Lösung bleibt. Aus dem aus Wasser oder Alkohol noch umkrystallisirten Kaliumsalze wird

dann die Barbatinsäure durch Salzsäure und Ausäthern abgeschieden.

Usninsäure.

Ich habe früher[1]) diese Säure als α-Usninsäure bezeichnet mit Bezug auf eine ihr ähnliche Säure, welche β-Usninsäure genannt wurde. Die neuere Untersuchung ergab jedoch, dass in der β-Usninsäure ein Gemenge von der ersteren, α-Usninsäure genannten Säure und Atranorin vorliegt, so dass das Präfix „α" überflüssig erscheint. Was nun die fragliche Säure in dem vorliegenden Falle betrifft, so entspricht dieselbe vollkommen der früheren Beschreibung; sie schmilzt bei 196° und ist nach $C_{18}H_{16}O_7$ zusammengesetzt.

0,2332 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,5385 Grm. CO_2 und 0,098 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,79	62,97 %
H	4,65	4,66 „ .

Die Usninsäure bildet bakanntlich mit Kalium ein hübsch krystallisirendes Salz. Wird in dessen wässrige Lösung Kohlensäure eingeleitet, so trübt sich dieselbe bald und scheidet den grösseren Theil der Säure in krystallinischen Flocken ab, welche mit Aether ausgeschüttelt werden können. Auf dieses Verhalten lässt sieh nun ein Verfahren zur Trennung der Usninsäure von mehreren andern Flechtensäuren, wie z. B. Vulpinsäure, Chrysocetrarsäure, gründen, indem man die betreffende Aetherlösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat schüttelt, wobei jene Säuren in die wässrige Lösung übergehen, die Usninsäure aber im Aether gelöst bleibt. Uebrigens löst sich das usninsaure Kalium etwas in Aether, so dass schon aus diesem Grunde eine Trennung der Usninsäure von mehreren anderen Flechtensäuren möglich ist. Eine weitere Trennung der Usninsäure von mehreren anderen Flechtenstoffen lässt sich damit erreichen, dass man die wässrige Lösung der Kaliumsalze benutzt, welch letztere man dadurch erhält, dass man die Säuren in Kaliumcarbonatlösung auflöst, die Salze nun durch Kaliumcarbonat aussalzt und mit Chlor-

[1]) Ann. Chem. 117, 344.

baryum ausfällt. Diese Trennung setzt indes voraus, dass das Kaliumsalz der beigemengten Säure mit Chlorbaryum keine Fällung giebt.

Wird usninsaures Kalium (5 Grm.) mit Kaliumhydroxyd (10 Grm.) und (200 Ccm.) Alkohol 15 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich plötzlich eine reichliche Krystallisation ab, welche jedoch in nichts anderem als usninsaurem Kalium besteht. Die hieraus abgeschiedene Säure schmolz allerdings etwas höher, nämlich bei 198°, sie gab aber bei der Verbrennung dieselben Resultate wie die angewandte Säure.

0,2104 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,4835 Grm. CO_2 und 0,089 Grm. H_2O = 62,71 % u. 4,70 % H (berechnet 62,79 % C u. 4,65 % H).

Wird Usninsäure mit 4 Thln. Alkohol 4 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, so bildet sich bekanntlich Decarbusneïn und Kohlensäure nach folgender Gleichung:

$$C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = CO_2 + C_{17}H_{18}O_6.$$

Die gleiche Zersetzung findet statt, wenn anstatt Aethylalkohol Methylalkohol oder Aceton genommen werden. Nur verläuft diese Reaction bei Anwendung von Aceton sehr glatt, so zwar, dass das Decarbusneïn schon nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem, heissem Alkohol fast farblos erhalten wird. Der Schmelzpunkt des vollkommen farblosen Produkts wurde zu 178° gefunden (gegen 176° früher). Die Analyse dieses Körpers führte selbstverständlich zur Formel $C_{17}H_{18}O_6$.

0,2165 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,509 Grm. CO_2 und 0,1115 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,11	64,15 %
H	5,67	5,66 „ .

Die weiteren Versuche mit Kalihydrat, welches unter den verschiedensten Verhältnissen angewandt wurde, führten zu keinem befriedigenden Resultat, obgleich die von Paternò angegebenen Bedingungen genau eingehalten wurden.

Barbatinsäure.

Um diese von Stenhouse und Groves[1]) in der U. barbata entdeckte Säure ganz rein zu erhalten, empfiehlt sich, das

[1]) Ann. Chem. 203, 302.

Kaliumsalz derselben (s. oben) in heissem Wasser zu lösen und mit Kaliumcarbonat wieder auszufällen. Dabei bleibt eine Spur einer Säure in der Lösung, welche viel Aehnlichkeit mit Evernsäure hat, aber ganz bestimmt davon verschieden ist. Die aus dem Kaliumsalze durch Salzsäure abgeschiedene Barbatinsäure wird dann durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig rein erhalten, indem man zu der heissen Lösung bis zu beginnender Trübung derselben heisses Wasser hinzufügt.

Das Kaliumsalz der Barbatinsäure kann übrigens auch direct durch wiederholte Krystallisation aus heissem Alkohol rein erhalten werden.

Die Barbatinsäure enthält kein Krystallwasser; sie bildet hübsche farblose Nadeln, welche bei 186° schmelzen. In der alkoholischen Lösung der Säure erzeugt wenig Eisenchlorid purpurviolette Färbung, Chlorkalklösung gelbe Färbung.

Für die Barbatinsäure haben bekanntlich Stenhouse und Groves die Formel $C_{19}H_{20}O_7$ aufgestellt, wonach diese Säure homolog zu der Evernsäure sein soll. Jedoch haben diese Forscher diese Formel nicht durch eine einzige Molekulargewichtsbestimmung controllirt. Die Untersuchung der Salze dieser Säure ergab mir nun für letztere die Formel $C_{22}H_{24}O_8$. Da diese neue Formel fast dieselbe procentische Zusammen-Zusammensetzung ergiebt, wie die erstere:

	$C_{19}H_{20}O_7$:	$C_{22}H_{24}O_8$:
C	63,33	63,46 %
H	5,55	5,76 „

so habe ich eine Analyse der Säure unterlassen.

Das Kaliumsalz bildet aus Wasser krystallisirt farblose, prächtige, glänzende Blättchen, aus heissem Alkohol concentrisch gruppirte, zarte Nadeln. Zur Untersuchung diente das aus Alkohol krystallisirte Salz.

1. 0,2438 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 120° 0,013 Grm. H_2O und gaben beim Verbrennen 0,0433 Grm. SO_4K_2.

2. 0,2135 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 120° 0,013 Grm. H_2O und gaben beim Verbrennen 0,038 Grm. SO_4K_2.

	Berechnet für $2C_{22}H_{23}O_8K+3H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
K	8,14	7,99	8,00 %
H_2O	5,61	5,33	6,08 „.

Das Baryumsalz wurde durch Fällen der heissen, wässrigen Lösung mit Chlorbaryum in zarten, weissen Nadeln erhalten, welche sich in heissem Wasser ziemlich leicht lösen, wenig in kaltem Wasser.

0,2295 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 120° 0,093 Grm. H_2O und gaben beim Verbrennen 0,054 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{22}H_{23}O_8)_2Ba+3H_2O$:	Gefunden:
Ba	13,42	13,83 %
H_2O	5,28	5,57 „.

Das Kupfersalz wird als apfelgrüner, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten, wenn die heisse, wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfatlösung vermischt wird. Das Salz enthält kein Krystallwasser; es verändert sich bei etwa 130°.

0,2118 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0199 Grm. CuO.

	Berechnet für $(C_{22}H_{23}O_8)_2Cu$:	Gefunden:
CuO	8,88	9,39 %.

Die Formel $(C_{19}H_{19}O_7)_2Cu$ würde 10,16% CuO verlangen.

Aethylester. Die Versuche, diesen Ester durch Erhitzen der Säure mit Alkohol im geschlossenen Rohre auf 100° zu erhalten, verliefen nicht in dem gewünschten Sinne. Damit finden die von Stenhouse und Groves ausgesprochenen Vermuthungen wegen Usnetinsäure ihre Erledigung. Nach mehreren andern, ebenfalls erfolglosen Versuchen gelang es schliesslich doch, den fraglichen Ester zu erhalten, nämlich durch Erhitzen von barbatinsaurem Kalium mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 150°. Derselbe bildet prächtige, farblose Prismen, löst sich leicht in Aether und Alkohol, nicht in Wasser und schmilzt bei 132°. Seine alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blauviolett gefärbt.

0,1705 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,4025 Grm. CO_2 und 0,0965 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_8.C_2H_5$:	Gefunden:
C	64,86	64,36 %
H	6,30	6,28 „.

Barbatin und Usnetinsäure, noch sonst ein bemerkenswerther Stoff konnten in dieser Flechte nicht gefunden werden.

Nachdem die Untersuchung dieser Flechte längst abgeschlossen und dann später darüber auch kurz berichtet war, berichtete Zopf[1]) über eine Untersuchung der gleichen Flechte. Das Vorkommen von Barbatinsäure in dieser Flechte wird daselbst als „neu“ bezeichnet, während dasselbe bereits vordem von mir constatirt wurde.[2])

Usnea barbata (L.) Fries.

A) Flechte aus der Nähe von Traunstein (Bayern).

Dieselbe war von Hrn. Apotheker Diessler-Traunstein auf Nadelhölzern gesammelt worden und bestand aus f. florida (L.) Fries und f. dasypoga (Ach.) Fries, welche bezüglich ihrer Bestandtheile keine Verschiedenheit erkennen liessen. Die Aetherlösung ergab in gleicher Weise wie bei Usnea longissima Usninsäure und Barbatinsäure, im weiteren nichts Bemerkenswerthes.

B) Flechte von javanischen Chinarinden.[3])

Der Thallus dieser Flechte war meist blassgelb, in einzelnen Fällen roth gefärbt. Dieselbe bestand aus Usnea barbata f. dasypoga (Ach.) Fr. und U. barb. f. hirta (L.) Fr. Die Aetherlösung war roth gefärbt und schied eine kleine Menge einer Krystallisation (A) aus. Die hiervon abfiltrirte Lösung wurde nach einander mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat (B) und Kaliummonocarbonat (C) behandelt, welche

[1]) Ann. Chem. **297**, 293, 311.

[2]) Ber. **30**, 358.

[3]) Mit Bezug auf meine Mittheilung über das Vorkommen von Barbatinsäure in den verschiedenen Arten von Usnea (Ber. **30**, 358) bemerke ich, dass ich die javanische Usnea damals noch nicht in Untersuchung genommen aetht.

nun bei der Destillation einen aus wachsartiger Substanz, etwas Harz und dem Körper D bestehenden Rückstand gab. Aus der Fraction C wurde durch Salzsäure und Ausäthern die Säure dargestellt, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Benzol bei 196° schmolz und identisch mit Usninsäure war.

0,2325 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,5355 Grm. CO_2 und 0,1000 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_7$:	Gefunden:
C	62,79	62,79 %
H	4,65	4,77 „ .

Die Krystallisation A wurde in wässriger Kaliumbicarbonatlösung aufgenommen, die klarfiltrirte Lösung mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert. In ähnlicher Weise wurde mit der Fraction B verfahren, welche die gleiche Säure enthielt. Die vereinigte Aetherlösung wurde dann auf ein kleines Volumen abdestillirt, die abgeschiedene Säure abfiltrirt und zunächst mit einer Mischung von 1 Thl. Benzol und 9 Thln. Ligroïn zur Entfernung eines kleinen Rückhaltes von Usninsäure ausgekocht, dann aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0.2027 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,4275 Grm. CO_2 und 0,0675 Grm. H_2O.

Hieraus leite ich für diese Säure, welche ich Usnarsäure nennen möchte, die Formel $C_{30}H_{22}O_{15}$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,87	57,51 %
H	3,53	3,70 „ .

Die Usnarsäure bildet, wenn aus heissem absoluten Alkohol krystallisirt, eine weisse, fast pulverige Masse, welche aus kleinen, kugligen Krystallaggregaten weisser Nädelchen besteht. Sie löst sich verhältnissmässig gut in heissem Alkohol und ebenso in heissem Eisessig, aus welchen sie ebenfalls beim Erkalten in kleinen, weissen, zu Kügelchen aggregirten Nadeln sich abscheidet. Sehr schwer löst sie sich, rein krystallisirt, in kochendem Aether, kaum in Benzol, nicht in Ligroïn und Wasser. Sie schmeckt intensiv bitter. Ihre alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer und giebt mit wenig Eisenchlorid

eine purpurviolette bis braunrothe Färbung, je nach der Concentration der Lösung. Schwefelsäure vom 1,84 spec. Gew. färbt sich mit der Usnarsäure zunächst gelb, bald aber, indem sich mehr und mehr von der Usnarsäure löst, wird die Lösung chromroth und schliesslich dunkelbraunroth; Wasser scheidet dann aus dieser Lösung braunrothe, amorphe Flocken ab. Gegen 230° beginnt die Säure sich zu färben; bei etwa 240° färbt sie sich bräunlich und wird zwischen 250° und 260° schwarz, ohne bei 260° geschmolzen zu sein. Jedoch findet gegen 250° eine Sinterung der Masse statt.

Ammoniak, Natrium- und Kaliummonocarbonat lösen die Säure ziemlich leicht, färben sich aber damit erst gelb und schliesslich braun. Auch die wässrige Lösung von Kaliumbicarbonat löst die Säure gut und entzieht dieselbe ihrer ätherischen Lösung vollständig. Die anfänglich fast farblose Lösung wird indes rasch gelblich und beim längeren Stehen gelbbraun. Wird die frisch bereitete Lösung mit Salzsäure übersättigt und sogleich mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt letzterer die Säure gut auf, während wenn die Säure in krystallisirter Form vorliegt, sie sich dann in Aether schwer löst. In der ammoniakalischen Lösung erzeugt Chlorbaryum einen gelben, amorphen, etwas gelatinösen Niederschlag, der abfiltrirt und mit wenig Wasser nachgewaschen, an der Luft zu einer braungelben Masse austrocknet.

Verdünnte Kali- oder Natronlauge lösen die Säure mit gelber Farbe, die bald in Braunroth übergeht. Conc. Kalilauge erzeugt darin weder anfänglich noch später Fällungen. Wird die Auflösung der Säure in mässig verdünnter Kalilauge erwärmt, so geht die Farbe derselben rasch in Dunkelbraunroth über, ohne beim Erkalten etwas Bemerkenswerthes abzuscheiden. Hierdurch hauptsächlich unterscheidet sich nun die Usnarsäure von der Salazinsäure von Zopf[1]); jedoch glaube ich, dass diese Verschiedenheit der Salazinsäure nur durch eine Beimengung bedingt ist, welche die Extraction der betreffenden Flechten mit Alkohol mit sich bringt.

Was nun den oben genannten Körper D betrifft, so ist derselbe zunächst mit einer wässrigen Lösung von Kalium-

[1]) Ann. Chem. 297, 278.

bicarbonat zu behandeln, um einen kleinen Rückhalt von Usnarsäure zu entfernen, hierauf mit Petroläther auszukochen, um etwas Wachssubstanz und Harz zu beseitigen und dann mit kaltem Alkohol abzuspülen. Hierauf wird derselbe aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Ich nenne diesen neuen Körper Usnarin.

Das Usnarin bildet kleine, farblose, glasglänzende, an beiden Seiten durch Pyramiden abgegrenzte Prismen, welche bei 180° schmelzen und dabei deutlich schäumen. In heissem Alkohol, Eisessig oder Benzol löst es sich gut und krystallisirt daraus in meist sternförmig aggregirten Prismen. Seine Auflösung in Alkohol reagirt neutral; dieselbe färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett bis braunroth. In conc. Schwefelsäure löst sich das Usnarin anfänglich mit gelber Farbe; jedoch geht die Farbe dieser Lösung bald in Roth über. Wasser scheidet daraus ziegelrothe, amorphe Flocken ab.

In Ammoniak, Kali- oder Natronlauge, Kalium- oder Natriumcarbonat oder endlich in Kaliumbicarbonatlösung löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Wird die Substanz mit Kaliumcarbonatlösung gekocht, so geht sie allmählich in Lösung und färbt sich dabei die Lösung gelb. Das Gleiche ist der Fall, wenn Aetzlauge genommen wird, nur wird dann die Lösung nicht dunkelbraunroth wie bei Usnarsäure, sondern dunkelgelb. Wird die mit Soda erzielte Lösung mit Salzsäure übersättigt, so nimmt der Aether daraus eine Säure auf, welche sich allmählich in kleinen, warzenförmig gruppirten Nädelchen aus dieser Lösung abscheidet. Das Usnarin besitzt keinen Geschmack.

Leider war es mir wegen Mangel an Substanz noch nicht möglich, die Formel des Usnarins zu ermitteln, doch hoffe ich, dies in nicht zu ferner Zeit nachholen zu können.

Usnea ceratina (Acharius).

Die Untersuchung dieser von Rabenhorst als Varietät der Usnea barbata, von Sydow aber als eine besondere Art betrachtete Flechte wurde an einem andern Orte schon angegeben. Die dort[1]) mit B bezeichnete Fraction bestand, wie

[1]) Ann. Chem. 284, 159.

die weitere Untersuchung derselben ergab, im Wesentlichen aus Barbatinsäure, so dass Usninsäure, Barbatinsäure und Barbatin als Bestandtheile dieser Flechte anzuführen sind.

Evernia vulpina (Ach.).

Diese Flechte verdanke ich Hrn. Prof. v. Ahles und zwar stammt die eine Probe aus dem Engadin, die andere aus Californien. In Californien kommt diese Flechte in grosser Menge, oft dichte Rasen auf Wellingtonien bildend vor und wird dort „Moss of the big trees" genannt.

Die Aetherlösung liess in beiden Fällen neben gelben Krystallen von Vulpinsäure noch farblose Prismen erkennen, welche durch ihr Aussehen lebhaft an Atranorin erinnerten. Es wurde nun so viel Aether hinzugegeben, dass sich die gelben Krystalle beim Erwärmen wieder lösten, die farblose Krystallisation abfiltrirt und die Aetherlösung mit einer wässrigen Auflösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, wodurch aus der Aetherlösung die Vulpinsäure aufgenommen wurde. Die basische Lösung wurde dann mit Salzsäure übersättigt, ausgeäthert und der Aether verdunstet, welcher nun einen Rückstand von Vulpinsäure gab, die durch Umlösen aus heissem Aceton sofort rein erhalten wurde. Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde zu 147° gefunden; Spiegel giebt den Schmelzpunkt der Vulpinsäure zu 148°, Volhard zu 146°—148°, Zopf zu 147°—149° an.

Die farblose Krystallisation bestand, wie vermuthet, aus Atranorin. Durch Destillation der mit Kaliumbicarbonat behandelten Aetherlösung wurde noch eine weitere Menge von Atranorin erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde bei 187° gefunden und deren Identität durch Erhitzen mit absolutem Alkohol durch den dabei sich bildenden Hämatommsäureäthylester (siehe Atranorin unter Cladonia rangiformis) noch festgestellt.

Zopf[1]) bezeichnet diese Flechte als atranorinfrei; indes haben schon Möller und Strecker[2]) diesen Körper aus fraglicher Flechte erhalten und dann Spiegel[3]) ihn in derselben wieder beobachtet. Es scheint also, dass in dieser Flechte die

[1]) Ann. Chem. 295, 294. [2]) Das. 113, 77. [3]) Das. 219, 5.

Vulpinsäure stets von Atranorin begleitet wird. Pulvinsäure enthält diese Flechte nicht; dieselbe wird aber, wie Spiegel[1]) gezeigt hat, mit erhalten, wenn die Flechte längere Zeit mit verdünnter Kalkmilch macerirt wird.

Evernia divaricata (L.) Ach.

Diese Flechte verdanke ich hauptsächlich Hrn. Pfarrer Sautermeister in Schörzingen. Die betreffende Aetherlösung hinterliess beim Verdunsten eine beträchtliche, aus farblosen Nadeln bestehende Krystallisation einer Säure, welche ich Divaricatsäure genannt habe. Diese Säure kann durch Umkrystallisiren aus heissem Aceton sofort rein erhalten werden.

Dieselbe bildet farblose Prismen, welche bei 129° schmelzen. Aus Aether, worin sich diese Säure leicht löst, erhält man die Divaricatsäure bei langsamer Verdunstung der Lösung in sehr langen, farblosen Prismen. Alkohol und Chloroform lösen die Säure leicht, weniger leicht Benzol, während sie in Petroläther unlöslich ist. Essigsäure löst die Säure beim Erwärmen leicht und scheidet sie beim Erkalten in hübschen Nadeln wieder ab. Ihre alkoholische Lösung reagirt sauer und färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid purpurviolett, auf Zusatz von wenig Chlorkalklösung gelblich.

Die Krystalle der Divaricatsäure enthalten kein Krystallwasser und zeigen deshalb bei 100° keinen Verlust.

0,2035 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4905 Grm. CO_2 und 0,1185 Grm. H_2O.

0,237 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach dem Zeisel'schen Verfahren 0,1315 Grm. AgJ.

Daraus folgt die Formel der Divaricatsäure zu

$$C_{22}H_{26}O_7 = C_{21}H_{23}O_6 . OCH_3.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,67	65,73 %
H	6,46	6,47 „
OCH_3	7,71	7,32 „.

Wird die Säure mit Barytwasser behandelt, so bildet sich zunächst ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz; wird

[1]) Ann. Chem. 219, 4.

gekocht, so scheidet sich kohlensaurer Baryt ab und in der Lösung befindet sich dann eine Säure, welche durch Salzsäure ausgefällt und durch Aether ausgeschüttelt werden kann.

Das vorgenannte Barytsalz wird auch erhalten, wenn die Säure in überschüssigem Ammoniak gelöst und diese Lösung mit Chlorbaryum vermischt wird, wobei ein weisser, flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag entsteht.

1. 0,232 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 110° 0,0155 Grm. HO_2.
2. 0,0585 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 110° 0,0042 Grm. H_2O und dann 0,0247 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_7.Ba+2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	23,91	—	24,82 %
$2H_2O$	6,30	6,68	7,18 „.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes schieden sich nach kurzer Zeit hübsche Nadeln ab, welche indes aus dem Barytsalz der durch Hydrolyse entstandenen Säure, die wohl $C_{11}H_{14}O_4$ ist, zu bestehen scheinen.

Evernia prunastri (L.) Ach.

Rochleder und Heldt[1]) erhielten aus dieser Flechte, welche bei Giessen gesammelt und von Döpping und Nöllner als Evernia prunastri bestimmt wurde, Lecanorsäure und ausser diesem Körper einige Male einen zweiten, der sich durch seine Unlöslichkeit in Aether von dieser Säure unterschied. Stenhouse[2]) dagegen fand in dieser Evernie neben etwas Usninsäure Evernsäure, während ich früher[3]) nur Evernsäure beobachtete. Zu diesen Versuchen diente mir damals die fragliche Flechte, welche ich bei Reinhausen (bei Göttingen) und dann später bei Greifswald sammelte. Die Reinhausener Flechte, welche mit Aether extrahirt wurde, ergab reichliche Mengen Evernsäure, die Greifswalder Flechte dagegen, welche nach dem Verfahren von Stenhouse mit verdünnter Kalkmilch behandelt wurde, nur geringe Mengen davon. Der sehr mässige Erfolg im letzteren Falle dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Evernsäure mit überschüssigem Kalk ein in Wasser schwer lösliches Salz bildet.

---

[1]) Ann. Chem. 48, 2. [2]) Das. 68, 83; 155, 55. [3]) Das. 117, 297.

Ehe ich nun auf meine neueren Untersuchungen dieser Flechte eingehe, möchte ich zunächst anführen, dass Körber die Evernia prunastri in zwei Unterarten zerlegt hat, nämlich in α) vulgaris mit breiten Thalluslappen und in β) gracilis mit schmalen Thalluslappen. Die erstere Unterart habe ich an verschiedenen Orten in der Nähe von Stuttgart auf Obstbäumen, Linden, Schwarzdorn und Fichten gesammelt, die andere bei Liebenzell (Schwarzwald) auf Fichten. Beide Unterarten oder Varietäten ergaben das gleiche chemische Resultat.

Die Aetherlösung hinterliess bei der Destillation einen bedeutenden grünlichweissen, krystallinischen Rückstand, der mit wenig heissem Alkohol behandelt, an diesen nur Evernsäure abgab, welche beim Erkalten krysstallisirte, während ein Gemenge von Evernsäure, Usninsäure und Atranorin ungelöst zurückblieb. Letzteres wurde mit Kaliumbicarbonat und etwas Wasser behandelt, wobei die Evernsäure sich in der Hauptsache in das Kaliumsalz verwandelte. Wurde dann das fragliche Gemenge, nachdem es an der Luft getrocknet war, mit Chloroform oder Benzol ausgekocht, so ging das Atranorin und die Usninsäure in Lösung. Oder man behandelte dieses Gemenge mit kleinen Mengen Aether, wobei das Atranorin und die Usninsäure in der Hauptsache ungelöst zurückblieben, und dann die Aetherlösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat. Dabei blieben die gelösten Mengen Atranorin und Usninsäure im Aether gelöst. Aus dem evernsauren Kalium wurde dann die Evernsäure durch Salzsäure und Aether abgeschieden.

Obgleich nach diesen Verfahren die Evernsäure in der Regel frei von Usninsäure erhalten wird, so haftet diese Säure der ersteren bisweilen doch recht hartnäckig an. Um auch diese eventuellen Reste von Usninsäure zu beseitigen, empfiehlt es sich, die Masse mit einem Gemisch von 1 Thl. Benzol und 9 Thln. Ligroïn auszukochen.

Uebrigens ist die Usninsäure durchaus nicht ein constanter Begleiter der Evernsäurn in fraglicher Flechte. So habe ich namentlich auf Birken gewachsene Flechte völlig frei von Usninsäure gefunden, während die auf Fichten gewachsene allerdings stets diese zweite Säure enthielt.

Bezüglich des Näheren über Evernsäure s. unter Ramalina

pollinaria. Was das Vorkommen von Atranorin in dieser Flechte betrifft, so hat inzwischen Zopf[1]) meine bezügliche Beobachtung bestätigt. Freilich bezeichnet Zopf seine Beobachtung als „neu" und verbindet seine Mittheilung mit mehreren unberechtigten und irrthümlichen Bemerkungen.

Evernia furfuracea (L.) Ach.

Ueber diese Flechte machte schon Zopf Mittheilung. Da mir zur Zeit, als diese Mittheilung erschien, das an verschiedenen Orten gesammelte Material schon vorlag, so glaubte ich diese Untersuchung wiederholen zu sollen, sei es auch nur, dass ich Zopf's Beobachtungen bestätigen könne. Diese Untersuchung ergab nun in der That als einzigen und reichlichen Bestandtheil dieser Flechte das Atranorin.

Inzwischen berichtete aber Zopf[2]), dass er bei einer neuen Untersuchung einer grösseren Menge (300 Grm.) Flechte in der Mutterlauge vom Atranorin noch Erythrin und einen als Everniol bezeichneten neuen Körper gefunden habe. Deshalb habe ich die Flechte, welche ich hier auf Fichten sammelte, nochmals untersucht, wobei abermals als einziger Bestandtheil derselben Atranorin gefunden wurde.

Uebrigens scheint mir das von Zopf behauptete Vorkommen von Erythrin mehr als zweifelhaft schon deshalb zu sein, als, wenn Erythrin wirklich vorhanden gewesen wäre, dasselbe sich, als schwerer löslich in Aether als das Atranorin, doch wohl zuerst aus der Aetherlösung abgeschieden haben würde. Anstatt dessen findet Zopf sein Erythrin in der letzten Mutterlauge. Dies scheint mir zu beweisen, dass diese von Zopf als Erythrin angesprochene, nicht näher untersuchte Substanz eben kein Erythrin war.

Was ferner das Everniol betrifft, das nach Zopf die fragliche Evernia enthalten soll, so haben meine Prüfungen der genannten Flechte auch nicht den geringsten Anhalt für das Vorkommen dieses Körpers in derselben ergeben.

Ramalina pollinaria (Westr.) Ach.

wurde hier auf Eichen in einer Gesammtmenge von etwas über 3 Kilogrm. gesammelt und ergab einen Gehalt an Evern-

[1]) Ann. Chem. 297, 300, 312. [2]) Das. S. 304.

säure, Ramalsäure, Usninsäure und Atranorin. Letztere beiden Stoffe wurden in einer meiner vorläufigen Mittheilungen als Bestandtheile dieser Flechte übergangen. Inzwischen hat auch Zopf eine Untersuchung dieser Flechte mitgetheilt, derzufolge diese Flechte nur Evernsäure und Ramalsäure enthalten soll.

Die Aetherlösung hinterliess hei dieser Flechte einen grünlichweissen, krystallinischen Rückstand in beträchtlicher Menge. Eine Probe davon aus heissem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt bildete weisse, kleine Nadeln, welche bei 170° —173° schmolzen. Durch Aufkochen der Masse mit einem Gemisch von 1 Thl. Benzol und 9 Thln. Ligroin liessen sich aus derselben kleine Mengen Atranorin und Usninsäure wegnehmen, wovon das erstere durch seine Form, seinen bei 187° liegenden Schmelzpunkt und sein Verhalten zu absolutem Alkohol in der Wärme erkannt wurde, die Usninsäure durch ihr Kaliumsalz, ihren bei 196° liegenden Schmelzpunkt und die Umwandlung desselben beim Erhitzen mit Aceton in Decarbusneïn.

Die im Ligroin ungelöste und an der Luft getrocknete Partie wurde nun mit überschüssigem Barytwasser bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur erwärmt, worauf sich bald eine sandige Krystallmasse abschied, die aus den Barytsalzen der Evern- und Ramalsäure bestand. Wurde dann in die davon getrennte Mutterlauge gut gewaschene Kohlensäure eingeleitet, bis die Lösung schwach sauer reagirte, und der hauptsächlich aus kohlensaurem Baryt bestehende Niederschlag mit Aether ausgezogen, so hinterliess letzterer bei seiner Verdunstung eine kleine Menge einer in farblosen Krystallwarzen sich abscheidenden Säure, welche bei 137° schmolz. Wurde das Filtrat von dem erwähnten Niederschlag mit Aether ausgeschüttelt, so nahm derselbe etwas Everninsäure und Orsellinsäure auf, die offenbar erst durch Zersetzung eines kleinen Theils der Evernsäure oder der Ramalsäure durch Baryt entstanden sind.

Evernsäure.

Um nun aus dem Gemenge von evernsaurem und ramalsaurem Baryt die erstere Säure zu erhalten, empfiehlt es sich, dasselbe mit sehr verdünnter Salzsäure zu behandeln und die abgeschiedene Säure auszuäthern. Dabei bleibt der ramalsaure

Baryt in der Hauptsache unzersetzt. Der Aether wird dann abdestillirt und die Krystallmasse mit einer zur Lösung ungenügenden Menge heissen Alkohols behandelt, wobei Evernsäure in Lösung geht und Ramalsäure mit einem Rest von Evernsäure ungelöst bleibt. Wird dieser Rückstand in heissem Alkohol gelöst, so scheidet sich zuerst Ramalsäure aus, dann Evernsäure; letztere bildet mattweisse, kleine Nadeln, welche von den zarten, glänzenden Nadeln der Ramalsäure leicht zu unterscheiden sind. Wird in dem Moment, wo die Abscheidung der Evernsäure beginnt, filtrirt, so lässt sich so von dieser Säure eine weitere Menge gewinnen.

Wird nun die Säure noch einmal aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig umkrystallisirt, so ist dieselbe dann vollkommen rein. Sie bildet weisse, kleine Nadeln, die, wie auch Zopf inzwischen gefunden hat, bei 168°—169° schmelzen. Meine frühere Bestimmung [1]) ergab „etwa 164°"; eine genauere Bestimmung habe ich damals aus mir jetzt unbekannten Gründen unterlassen. Dass ich angegeben haben soll, dass die Evernsäure schon von 130°—140° an sintere, wie Zopf [2]) behauptet, ist mir unbekannt.

Stenhouse ermittelte für die Evernsäure die Formel $C_{17}H_{16}O_7$, die ich früher bestätigen konnte und die bei der Evernsäure von jetztiger Provenienz von neuem ihre Bestätigung findet.

1. Säure mittelst Alkohol erhalten:

0,2378 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,5345 Grm. CO_2 und 0,1085 Grm. H_2O.

0,250 Grm., nach Zeisel's Methode behandelt, gaben 0,1635 Grm. AgJ.

2. Säure aus dem basischen Barytsalz erhalten:

0,203 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,4565 Grm. CO_2 und 0,0945 Grm. H_2O.

0,232 Grm., bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisel's Verfahren 0,1655 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_6.OCH_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	61,44	61,29	61,33 %
H	4,82	4,99	5,01 „
OCH_3	9,33	8,63	9,40 „.

[1]) Ann. Chem. 117, 298. [2]) Das. 297, 301.

Die Evernsäure löst sich leicht in verdünnter Kalilauge; wird in diese Lösung Kohlensäure geleitet, so scheidet sich evernsaures Kalium in zarten, kleinen Nadeln ab, welche sich wenig in kaltem Wasser lössen. Dieses Salz ist nach $C_{17}H_{15}O_7K + 2H_2O$ zusammengesetzt; von dem Krystallwasser entweicht jedoch nur 1 Mol. bei 100°, während das andere noch bei 140° zurückgehalten wird.[1])

1. 0,2865 Grm. luftrockne Substanz gaben bei 100° 0,015 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,061 Grm. SO_4K_2.

2. 0,2918 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0145 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0625 Grm. SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_7K+2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
K	9,65	9,57	9,59 %
$1H_2O$	4,43	5,28	4,95 „.

Wird das Kaliumsalz mit Alkohol und Jodäthyl 10 Stunden lang am Rückflusskühler oder 3 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so bildet sich keineswegs der Evernsäureäthylester, sondern es entsteht der Everninsäureäthylester neben Orcin, Kohlensäure und Jodkalium, entsprechend der Gleichung:

$$C_{17}H_{15}O_7K + C_2H_5J + H_2O = C_9H_9O_3 . OC_2H_5 + C_7H_8O_2 + CO_2 + KJ.$$

Barytwasser löst in der Kälte die Evernsäure leicht auf, scheidet aber nach einigem Stehen ein basisches Salz in kleinen Nadeln ab. Wird die frisch bereitete Lösung gelinde erwärmt, so erfolgt alsbald die Abscheidung dieses in Wasser sehr schwer löslichen Barytsalzes. In ähnlicher Weise verhält sich auch Calciumhydroxyd.

Spaltung der Evernsäure durch Baryt. Wird die Evernsäure mit der vierfachen Menge Barythydrat und der nöthigen Menge Wasser gekocht, so bilden sich kohlensaurer Baryt, Orcin und Everninsäure. 1,1 Grm. Evernsäure gaben darnach 0,577 Grm. Everninsäure = 52,4 %, berechnet 54,8 %. Die aus verdünntem, heissem Aceton umkrystallisirte Säure enthielt Krystallwasser, das bei 100° wegging, worauf die Säure bei 158° schmolz. Früher wurde der Schmelzpunkt der Everninsäure zu 157° gefunden.

[1]) Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das Baryumsalz, wie ich früher (Ann. Chem. 117, 299) schon angab.

0,215 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,017 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,00	7,96 %

0,1645 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3595 Grm. CO_2 und 0,0825 Grm. H_2O.

0,2185 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel's Verfahren 0,276 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_8H_7O_3.OCH_3$:	Gefunden:
C	59,34	59,49 %
H	5,49	5,57 „
OCH_3	17,03	16,66 „.

Bei der Behandlung der Everninsäure mit HJ nach Zeisel's Verfahren wird im Entwickelungskölbchen eine braune Lösung als Rückstand erhalten, die mit Aether ausgeschüttelt an diesen Orcin abgiebt. Um letzteres zu gewinnen, wird die Aetherlösung, welche durch Jod gefärbt ist, mit Natriumbisulfit entfärbt, worauf die Aetherlösung beim Verdunsten zunächst eine süssschmeckende Flüssigkeit hinterlässt, welche sich rasch in strahlige Krystalle umsetzt, die unschwer als Orcin erkannt werden konnten.

Wird die Everninsäure mit Barytwasser neutralisirt und die Lösung verdunstet, so scheidet sich alsbald beim Erkalten das neutrale Baryumsalz der Everninsäure in kleinen, farblosen Nadeln ab.

1. 0,3045 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0645 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,116 Grm. SO_4Ba.

2. 0,3860 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0735 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,129 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Ba+8H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	21,31	22,40	22,58 %
$8H_2O$	22,37	21,18	21,86 „.

Wird zur wässrigen Lösung dieses Salzes Barytwasser gebracht, so scheidet sich sofort ein flockiger, amorpher Niederschlag ab, der indes bald krystallinisch wird und dann aus kleinen Nadeln besteht. Dieses Salz wird am besten erhalten, wenn man zur erwärmten alkoholischen Lösung der Everninsäure überschüssiges Barytwasser bringt, wodurch sofort die Abscheidung des fraglichen Barytsalzes in kleinen, farblosen

Nadeln bedingt wird. Dasselbe enthält Krystallwasser, welches erst gegen 130° vollständig entweicht.

1. 0,365 Grm. gaben bei 130° 0,0225 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,2435 Grm. SO_4Ba.

2. 0,260 Grm. gaben bei 130° 0,0150 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,173 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $C_9H_8O_4Ba+H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	40,89	39,21	39,12 %
H_2O	5,37 „	6,16	6,00 „.

Ohne Zweifel enthielt dieses Salz minimale Mengen des vorigen Salzes beigemengt, wie jenes vom basischen Salze.

Die Bildung des Aethylesters der Everninsäure wurde schon oben erwähnt. Dieser Ester bildet schöne, farblose Prismen, welche bei 72° schmelzen und sich leicht in Alkohol lösen, welche Lösung sich mit wenig Eisenchlorid prächtig purpurviolett färbt.

0,1796 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,413 Grm. CO_2 und 0,1075 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_9O_2.COOC_2H_5$:	Gefunden:
C	62,85	62,77 %
H	6,66	6,65 „.

Stenhouse giebt den Schmelzpunkt dieses Esters zu 56° also um 16° niedriger an.

Ramalsäure.

Es wurde oben angegeben, dass sich diese Säure aus der alkoholischen Lösung, welche zugleich Evernsäure enthält, zuerst abscheidet und dass das basische Barytsalz sich schwerer mit Salzsäure zersetzt als der evernsaure Baryt. Wird nun im letzteren Falle das schwer zersetzbare Barytsalz mit Schwefelsäure behandelt, so scheidet sich auch hier die organische Säure ab, welche alsdann mit Aether ausgeschüttelt werden kann.

Behandelt man das Gemisch von Evernsäure und Ramalsäure successive mit Aether, so bleibt ein schwer löslicher Antheil des Gemenges zurück, welcher in der Hauptsache aus Ramalsäure besteht. Durch Digestion dieses Rückstandes mit Kaliumcarbonat wird alsdann ein Gemenge von ramalsaurem und evernsaurem Kalium gewonnen, aus welchem kochender

Alkohol bei weitem den grössten Teil von letzterem Salz auszieht. Aus dem Ungelösten wird dann in bekannter Weise die Säure dargestellt, welche, wie auch in den obigen Fällen, durch wiederholte Krystallisation aus heissem Alkohol vollkommen rein erhalten wird.

Die Ramalsäure bildet zarte, weisse Nadeln, welche bei 179° schmelzen. Dieselbe löst sich ziemlich schwer in Aether und Alkohol, kaum in Benzol oder Chloroform, ziemlich gut in heissem Eisessig, aus welchem sie sich beim Erkalten in kleinen Nadeln wieder abscheidet. Ihre alkoholische Lösung, welche blaues Lackmuspapier deutlich röthet, färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid purpurviolett, auf Zusatz von wenig Chlorkalklösung erst gelb, wird aber dann durch mehr Chlorkalklösung farblos. Die Ramalsäure enthält kein Krystallwasser.

0,1865 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4205 Grm. CO_2 und 0,084 Grm. H_2O.

0,2052 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel's Verfahren 0,135 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6.OCH_3$:	Gefunden:
C	61,44	61,43 %
H	4,82	5,00 „
OCH_3	9,33	8,87 „.

Das Kaliumsalz der Ramalsäure lässt sich durch Digestion der Säure mit Kaliumcarbonatlösung darstellen und bildet dann zarte, weisse Nadeln oder dass die ätherische Lösung der Säure mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt wird. Im letzteren Falle bildet es eine dichte, weisse Fällung, welche sich unter dem Mikroskop als deutlich krystallinisch erweist. Zur Analyse diente das in letzter Weise bereitete Salz; dasselbe löst sich in Wasser und Alkohol sehr schwer und ist frei von Krystallwasser, dagegen etwas hygroskopisch.

0,237 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0575 Grm. SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_7K$:	Gefunden:
K	10,58	10,90 %.

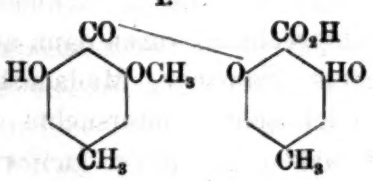
Die Ramalsäure liefert mit Barytwasser ein in Wasser nahezu unlösliches Salz. Wird sie mit überschüssigem Barytwasser gekocht, so bilden sich Everninsäure, Orcin und kohlen-

saurer Baryt, gerade so wie bei Evernsäure. Die Isomerie beider Säuren, welche dadurch nachgewiesen ist, dürfte offenbar in der verschiedenen Lactonbindung ihren Grund haben. Bekanntlich ist in dem Orcin $CH_3:OH:OH = 1:3:5$ und wird dann in der Orsellinsäure

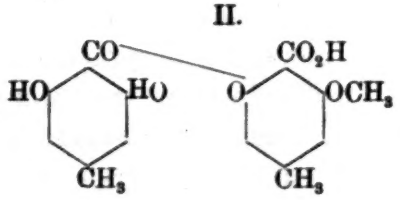
$$C_8H_8O_4 = CO_2H:HO:CH_3:HO = 1:2:4:6$$

sein. In der Everninsäure bildet nun ein Monomethyläther des Orcins die Basis, der nur $CH_3:OCH_3:OH = 1:3:5$ oder was dasselbe ist $CH_3:OH:OCH_3$ sein kann. Die Everninsäure würde dies Methoxyl an Stelle 2 oder 6 enthalten, welche gleichbedeutend sind. Condensiren sich dagegen beide Säuren, die Orsellinsäure und Everninsäure, so sind zwei Fälle möglich, welche durch die Formeln I und II ausgedrückt werden:

I.



II.



Daraus ergiebt sich zur Genüge, dass bei der Zersetzung der Evernsäure und Ramalsäure dieselben Produkte erhalten werden.

Ramalina ceruchis (Ach.).

Diese Flechte war in kleiner Menge einer Probe californischer Orseille beigemengt und wurde durch sorgfältiges Auslesen davon abgesondert. Dieselbe gab bei der Aetherextraction nur einen unbedeutenden Rückstand, aus welchem durch ein Gemisch von 1 Thl. Benzol und 9 Thln. Ligroin eine kleine Menge einer in grünlich-gelben Nadeln krystallisirenden Säure ausgezogen werden konnte, die sich in keiner Weise von der bekannten Usninsäure unterschied. Das Ungelöste wurde nun in Aether gelöst, diese Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt und aus letzterer Lösung die enthaltenen Säuren in frischem Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben deutlich zweierlei Krystalle, zarte, weisse Nadeln und weisse Krystallwarzen. Erstere lösten sich ziemlich leicht in Alkohol und schmolzen gegen 135°, letztere lösten sich schwer in kaltem,

leichter in heissem Alkohol, auch ziemlich leicht in heissem Eisessig. Ihre alkoholische Lösung färbte sich mit wenig Eisenchlorid braunroth bis purpurn. Gegen 220° färbten sich diese Krystalle und waren gegen 260° ganz schwarz. Ob in dieser Säure Usnarsäure oder eine ihr ähnliche Säure vorlag, konnte leider wegen Mangel an Material nicht entschieden werden.

Roccella Montagnei Bél.

Nach Darbishire sind mehrere Orseilleflechten, welche bisher unter dem Namen Roccella fuciformis verstanden wurden, in Wirklichkeit Rocc. Montagneï. Als ich 1860 Prof. Laurer die damals von mir untersuchte Orseilleflechte vorlegte, erklärte er dieselbe für Rocc. fuciformis DC., indem er die originale Rocc. Montagneï, welche derselbe in seinem Herbarium hatte und mir zeigte, für eine kräftig entwickelte Rocc. fuciformis ansprach. Dementsprechend waren dann auch die Orseilleflechten von Mozambique, Sansibar, Madagaskar, Angola, Lima und Ceylon, welche ich später untersuchte und welche mit der früheren identisch waren, als Rocc. fuciformis zu betrachten. Wiggers[1]) sagt zwar, die Angolaflechte sei theils Rocc. phycopsis, theils Rocc. fuciformis, indess habe ich bisher nichts beobachtet, welches dieser Auffassung entsprechen würde.

Darbishire, dem ich die Angolaflechte vorlegte, erklärt dieselbe ganz bestimmt für Rocc. Montagneï Bél. und trifft nun das Gleiche für die andern oben genannten Orseilleflechten ein.

Da ich mich bei der früheren Untersuchung dieser Flechten lediglich mit der des Erythrins befasste, mit Ausnahme der 1860 untersuchten Flechte, so erschien eine erneute Untersuchung derselben und zwar nach dem jetzigen Verfahren geboten. In Untersuchung wurde nun die Rocc. Montagneï von Ceylon, von Sansibar, Madagaskar und Angola genommen und dabei durchaus dasselbe Resultat erhalten, nämlich Erythrin und eine neue Säure, welche ich mit Bezug auf die bekannte Roccellsäure Oxyroccellsäure nenne. Roccellsäure konnte dagegen nicht sicher nachgewiesen werden.

---

[1]) Dessen Pharmakognosie, 5. Aufl. 93.

Erythrin.

Dasselbe scheidet sich bei der Aetherextraction in der Hauptsache in festen Krusten ab; nur ein sehr kleiner Teil bleibt gelöst, welcher, wenn der Aether im Wesentlichen abdestillirt ist, sich jetzt mit der Oxyroccellsäure ausscheidet. Durch Behandlung dieses Gemisches mit wenig heissem Aether oder mit Petroläther lässt sich dieser Rückhalt von Erythrin, welcher ungelöst bleibt, gewinnen. Um es vollständig rein zu erhalten, wird es ein- oder zweimal in der Art aus heissem Eisessig umkrystallisirt, dass zur heissen Lösung bis zur beginnenden Krystallisation heisses Wasser hinzugefügt wird. Es scheidet sich dann das Erythrin in kleinen, weissen Nadeln ab.

Das so erhaltene Erythrin enthält nun nicht $1\,^1/_2$ Mol. Krystallwasser, wie früher gefunden wurde, sondern 1 Mol. H_2O und schmilzt wasserfrei bei 148°. Früher wurde der Schmelzpunkt des Erythrins durchgehends bei 137° gefunden, was sicherlich nur durch eine minimale Verunreinigung desselben bedingt war, welche nach dem Stenhouse'schen Verfahren der Darstellung dieser Substanz stets mit erhalten wurde.

1. 0,250 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,010 Grm. H_2O.
2. 0,313 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,013 Grm. H_2O.
3. 0,213 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4825 Grm. CO_2 und 0,1095 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_{10}+H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	4,09	4,00	4,15 %.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_{10}$:	Gefunden: 3.
C	56,84	56,96 %
H	5,21	5,25 „ .

Wird das entwässerte Erythrin aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt, so enthält es dann ebenfalls 1 Mol. H_2O und schmilzt wasserfrei bei 148°.

0,2535 Grm. gaben bei 100° 0,0103 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	4,09	4,06 %.

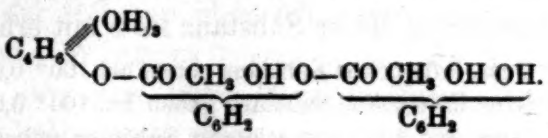
Mit diesem Krystallwassergehalt wurde es früher auch ein Mal erhalten.[1]) Das Erythrin löst sich sehr wenig in

[1]) Ann. Chem. 199, 340.

Aether; wird diese Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung geschüttelt, so geht es an letztere über.

Kocht man das Erythrin mit Alkohol oder Wasser, so bildet sich in beiden Fällen Pikroerythrin, Orcin und Kohlensäure, im ersteren Falle aber auch eine nicht unbedeutende Menge Orsellinsäureäthylester. Das Pikroerythrin wird beim weiteren Kochen mit Wasser oder Alkohol nicht verändert, wohl aber beim Kochen mit Barytwasser, wobei Erythrit und anfänglich Orsellinsäure entsteht, die in der Folge in Orcin und Kohlensäure zerfällt, wenn nicht der Baryt rechtzeitig durch eine Mineralsäure gebunden wird.

Auf Grund dieser Reactionen hat nun de Luynes[1]) das Erythrin als den zweifach orsellinsauren Erythrit angesprochen und hat diese Annahme allgemein Eingang gefunden. Gleichwohl sprechen die angeführten Reactionen nicht zu Gunsten dieser Annahme, sondern dafür, dass das Erythrin Lecanorylerythrit ist, dass also der Erythrit anstatt des einen Hydroxylwasserstoffs den Rest der Lecanorsäure enthält:



Wir werden weiter unten bei der Lecanorsäure noch Gründe kennen lernen, welche nur diese Auffassung zulassen.

Oxyroccellsäure.

Die vom Erythrin getrennte Aetherlösung giebt beim Verdunsten einen fettartig aussehenden Rückstand, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Eisessig leicht farblos und ganz frei von den letzten Resten Erythrin erhalten wird. Diese Masse wird nun in einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat gelöst und in die klar filtrirte Lösung anhaltend (2—3 Stunden lang) ein Strom von Kohlensäure geleitet, wobei sich diese Lösung nur mässig trübt, wenn Spuren von Roccellsäure zugegen sind. Sind dagegen von letzterer Säure grössere Mengen zugegen, so scheidet sich eine blättrige Krystallisation von Roccellat ab. Die alsbald klar filtrirte Lösung

[1]) Ann. Chem. 132, 355.

wird dann mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Bei der Destillation der Aetherlösung bleibt nun ein öliger, bald krystalinisch erstarrender Rückstand, welcher in heissem Eisessig gelöst beim Erkalten reine Oxyroccellsäure ausscheidet.

Die Oxyroccellsäure bildet fettig anzufühlende, farblose Blättchen und Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und heissem Eisessig lösen, wenig in kaltem Eisessig. In wässriger Boraxlösung löst sie sich beim Erwärmen ebenfalls leicht und scheidet sich daraus beim Erkalten in platten Nadeln aus. Ihre alkoholische Lösung röthet blaues Lackmuspapier und giebt weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung Färbungen. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 128°; wird die Säure auf 160° erhitzt, so verliert sie Wasser und verwandelt sich in das Anhydrid. Noch höher erhitzt verbreitet sie einen fettartigen Geruch und verbrennt schliesslich mit leuchtender, stark russender Flamme.

1. 0,163 Grm., aus Eisessig krystallisirt und bei 100° getrocknet, gaben 0,3865 Grm. CO_2 und 0,1485 Grm. H_2O.

2. 0,227 Grm., aus Boraxlösung krystallisirt und bei 100° getrocknet gaben 0,542 Grm. CO_2 und 0,2095 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_5$:	Gefunden: 1.	2.
C	64,55	64,66	65,11 %
H	10,12	10,12	10,25 „ .

Mit Kalium und Ammoniak bildet die Oxyroccellsäure in Wasser leicht lösliche Salze. Wird die schwach erwärmte ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryum vermischt, so entsteht zunächst ein flockiger, weisser Niederschlag, der sich aber bald in kleine, weisse Nadeln umsetzt. Das Salz ist unlöslich in kaltem Wasser.

0,404 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,2085 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{17}H_{30}O_5Ba$:	Gefunden:
Ba	30,37	30,57 %.

Das Silbersalz, in analoger Weise erhalten, ist ein weisser, flockiger Niederschlag.

0,312 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben bei 120° keinen Verlust und beim Verbrennen 0,127 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{17}H_{30}O_5Ag_2$:	Gefunden:
Ag	40,75	40,70 %.

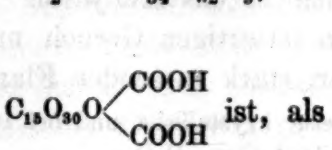
Die Oxyroccellsäure enthält weder ein Alkyloxyl noch Hydroxyl. Wird dieselbe mit Essigsäureanhydrid, in welchem sie sich gut löst, einige Stunden bei 85° behandelt und dann zu dieser Lösung Wasser hinzugesetzt, so erfolgt eine hübsche Krystallisation, welche nach dem Umlösen in heissem Eisessig glänzende Blättchen darstellt und den constanten Schmelzpunkt von 121° besitzt.

0,2205 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,539 Grm. CO_2 und 0,201 Grm. H_2O.

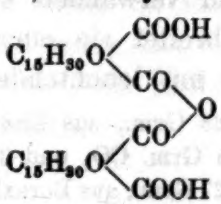
Dies führt zur Formel $C_{34}H_{62}O_9$ für diese Substanz.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,45	66,66 %
H	10,09	10,12 „.

Diese Substanz entsteht offenbar nach der Gleichung: $2\,C_{17}H_{32}O_5 - H_2O = C_{34}H_{62}O_9$; sie ist, da Oxyroccellsäure



ist, als



zu betrachten. Wird diese Verbindung in Kaliumcarbonat gelöst, so geht sie sofort in Oxyroccellsäure über.

Wird Oxyroccellsäure auf 160° erhitzt, so entwickelt sich Wasser und bildet sich das Anhydrid. Rasch geht diese Umwandlung vor sich, wenn das Erhitzen bis auf 180° gesteigert wird. Dabei entwickelt sich das Wasser in Dampfblasen; sobald sich keine Blasen mehr bilden, ist der Process zu Ende. 0,662 Grm. so behandelt ergaben einen Verlust von 0,040 Grm. = 6,04 %. Der Austritt von 1 Mol. H_2O würde einen Verlust von 5,69 % bedingen. Wird die Schmelze, welche zunächst ein Oel darstellt, das aber bald krystallinisch erstarrt, in erwärmtem Eisessig gelöst, so scheidet sich dann das Anhydrid daraus beim Erkalten in fettglänzenden Schuppen ab, welche gegen 60° erweichen, aber erst bei etwa 82° schmelzen.

0,2105 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,524 Grm. CO_2 und 0,193 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{30}O_4$:	Gefunden:
C	68,45	67,89 %
H	10,06	10,18 „.

Das Anhydrid löst sich leicht in Aether und Alkohol und reagirt darin neutral. Wird es mit Eisessig gekocht, so geht es allmählich in die Verbindung $C_{34}H_{62}O_9$ über und sofort in Oxyroccellsäure, wenn es in Kali- oder Natronlauge gelöst wird.

Roccella fuciformis (L.) DC.

enthält dieselben Bestandtheile wie die vorige Flechte.

Roccella peruensis Krempelhuber

syn. *Rocc. cacticola* Darbish., *Rocc. fruticosa* (*frutectosa*) Laurer.

So wird die californische Orseilleflechte genannt, welche bekanntlich vor etwa 30 Jahren eine Völkerwanderung im Kleinen, von den Oststaaten der nordamerikanischen Union nach Untercalifornien, veranlasste. Die damals erhaltene Flechte legte ich Prof. Laurer vor, der sie als neu erklärte und Rocc. frutectosa nannte. Indes hatte dieselbe Flechte Krempelhuber kurz vorher unter peruanischen Flechten aufgefunden und sie Rocc. peruensis genannt. Andererseits nannte Darbishire diese Flechte mit Bezug auf ihr Vorkommen auf Cacteen (in Mexiko) vorläufig Rocc. cacticola.

Die frühere Untersuchung der californischen Flechte ergab mir einen Gehalt derselben an Erythrin, während Roccellsäure darin nur in Spuren nachzuweisen war. Das Gleiche war der Fall mit der von Cacteen. Dagegen ergab mir eine Probe von dieser Flechte, welche ich unlängst aus London erhielt und welche Darbishire als Rocc. peruensis anerkannte, neben Erythrin und etwas Oxyroccellsäure ganz beträchtliche Mengen Roccellsäure.

Roccellsäure.

Zur Trennung von Oxyroccellsäure wird das aus heissem Eisessig wiederholt umkrystallisirte Gemenge in einer conc. wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat aufgenommen und in die klar filtrirte Lösung anhaltend (2—3 Stunden lang) Kohlensäure eingeleitet, wobei sich das saure Kaliumroccellat in prächtigen Blättern abscheidet, während die Oxyroccellsäure voszugsweise gelöst bleibt. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren dieses von der Mutterlauge durch Absaugen getrennten Salzes wird dasselbe frei von Oxyroccellsäure erhalten. Das Salz wird dann mit Salzsäure zersetzt und mit Aether

die Säure aufgenommen, die nun bei Destillation des Aethers als eine leicht krystallisirende Masse zurückbleibt. Wird diese Masse in heissem Eisessig gelöst, so krystallisirt dann daraus die Roccellsäure in prächtigen, atlasglänzenden Blättern, welche im Roth'schen Apparat bei 129°—130° schmelzen. Die frühere Angabe[1]) lautet 132°, indes ist das, wie damals auch angegeben, der corrigirte Schmelzpunkt. Was die sonstigen Eigenschaften der Roccellsäure betrifft, so habe ich meinen bezüglichen früheren Angaben nichts beizufügen. Zur Analyse diente die in obiger Weise dargestellte Säure.

0,238 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,5935 Grm. CO_2 und 0,2285 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_4$:	Gefunden:
C	68,00	68,01 %
H	10,66	10,66 „ .

Saures Kaliumsalz. Dasselbe, wie angegeben erhalten, bildet prächtige, atlasglänzend weisse Blättchen, die jedoch, wenn aus der Mutterlauge genommen, ihren Glanz nicht ganz beibehalten. Das Salz löst sich gut in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und besonders leicht in Kaliummonocarbonat. Auch Kaliumbicarbonatlösung nimmt es ziemlich bald auf, indem es unter Kohlensäureentwickelung in das neutrale Roccellat übergeht. Aus diesem Grunde bedarf es zur Abscheidung des Salzes aus seinem Gemenge mit oxyroccellsaurem Kalium eines anhaltenden Einleitens von Kohlensäure in die Lösung desselben und ist das abgeschiedene Roccellat alsbald abzufiltriren. Geschieht letzteres nicht, so geht von dem abgeschiedenen Salze mehr oder weniger wieder in Lösung. Jedoch kann dann durch erneutes Einleiten von Kohlensäure dasselbe wieder zur Abscheidung gebracht werden.

0,282 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,026 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0665 Grm. SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{17}H_{31}O_4K+2H_2O$:	Gefunden:
K	10,05	10,55 %
$2H_2O$	9,22	9,22 „ .

Saures Baryumsalz. Dasselbe wird durch Wechselzersetzung des vorigen Salzes in mässig heisser, mit etwas

[1]) Ann. Chem. 117, 336.

Alkohol versetzter wässriger Lösung mit Chlorbaryum erhalten. Dasselbe bildet kleine, glänzende, weisse Nadeln, wenig löslich in heissem Wasser.

0,3295 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,011 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0985 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{17}H_{31}O_4)_2Ba+1\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
Ba	17,97	17,57 %
$1\frac{1}{2}H_2O$	3,54	3,34 „.

Das saure Calciumsalz, in analoger Art wie das vorstehende Salz gewonnen, ist ein weisser, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. Er enthält kein Krystallwasser.

0,2425 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen 0,0535 Grm. SO_4Ca.

	Berechnet für $(C_{17}H_{31}O_4)_2Ca$:	Gefunden:
Ca	6,27	6,47 %.

Das saure Kupfersalz, in ähnlicher Weise erhalten, st ein schön grüner, flockiger, krystallinischer Niederschlag, der unlöslich in Wasser ist und kein Krystallwasser enthält.

0,251 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,032 Grm. CuO.

	Berechnet für $(C_{17}H_{31}O_4)_2Cu$:	Gefunden:
CuO	12,05	12,66 %.

Das saure Silbersalz, in analoger Art wie das Baryumsalz dargestellt, wird zunächst als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der sich aber bald in kleine, weisse Nadeln umsetzt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, lichtbeständig und frei von Krystallwasser.

0,3105 Grm., bei 100° getrockn., gaben beim Verbrennen 0,083 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{17}H_{31}O_4Ag$:	Gefunden:
Ag	26,53	26,76 %.

Das Bleisalz. Wenn die heisse, wässrige Lösung des Kaliumsalzes nach vorherigem Zusatz von wenig Alkohol mit Bleizuckerlösung vermischt wird, so entsteht ein weisser, aus kleinen, platten Nadeln bestehender Niederschlag, der ebenfalls kein Krystallwasser enthält. Dieses Salz ist indes nicht das erwartete saure Salz, sondern das neutrale Salz und unterscheidet sich daher auch von dem früher[1]) dargestellten roccellsauren Blei, das ein basisches Salz war.

[1]) Ann. Chem. 117, 339.

0,443 Grm., bei 100° getrocknet, gaben beim Verbrennen 0,2615 Grm. SO_4Pb.

	Berechnet für $C_{17}H_{30}O_4Pb$:	Gefunden:
Pb	40,99	40,32 %.

Aethylroccellsäure. Es wurde versucht, durch Behandlung des sauren Silbersalzes der Roccellsäure den sauren Aethylester oder die Aethylroccellsäure darzustellen, indem darauf Jodäthyl wirken gelassen wurde, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Zwar wurde dabei eine ölige Substanz in geringer Menge erhalten, welche sich leicht in Soda löste und durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure wieder abgeschieden wurde, allein diese Substanz konnte nicht frei von Roccellsäure erhalten werden, welche sich bei diesem Process in vorwiegender Menge bildet. Anscheinend wird die Aethylroccellsäure sogleich in der Hauptsache hydrolysirt, indem sich Alkohol und Roccellsäure bilden.

Roccella tinctoria (L.) Ach.

Diese vom Cap Verde stammende Roccelle ergab mir bei der früheren Untersuchung Lecanorsäure, welche mittelst Aether aus dieser Flechte gewonnen und durch verdünnte Kalkmilch von ihren Begleitern getrennt worden war.[1]) Bei der abermaligen Untersuchung dieser Flechte, wobei auch die durch Kalk abgeschiedenen Substanzen Berücksichtigung fanden, wurde aus dieser Flechte ausser Lecanorsäure Oxyroccellsäure, Roccellsäure und Parellsäure gewonnen.

Lecanorsäure.

Diese Säure wurde ausser aus dieser Flechte noch in grosser Menge aus Rocc. canariensis, Rocc. portentosa und Parmelia perlata (aus Java) erhalten, sowie ihr Vorkommen in Rocc. sinensis nachgewiesen.

Die Reindarstellung der Lecanorsäure habe ich schon früher[1]) angegeben. Diese Säure scheidet sich aus heissem Alkohol in zarten, weissen Nadeln ab, wenn die betreffende Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt wird. Dieselbe enthält in dieser Form stets, wie ich auch früher nachgewiesen habe, was aber in den jetzigen

[1]) Ann. Chem. 139, 24.

Handbüchern der organischen Chemie meist übergangen wird, 1 Mol. Krystallwasser, das sich bei 100° sehr leicht entwickelt. Allein dann ist die Säure im hohen Grade hygroskopisch und ergänzt den Wasserverlust in kurzer Zeit an feuchter Luft. Diese grosse Hygroskopicität, die mir früher entging, ist wohl auch die Ursache davon gewesen, dass der Schmelzpunkt der Säure damals bei 154° gefunden wurde, während derselbe bei der vollkommen wasserfreien Säure bei 166° liegt.

Analysen:

1. Säure aus Rocc. canariensis:

0,244 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,013 Grm. H_2O.
0,216 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,476 Grm. CO_2 und 0,086 Grm. H_2O.

2. Säure aus Rocc. portentosa:

0,237 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0118 Grm. H_2O.
0,2175 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,485 Grm. CO_2 und 0,087 Grm. H_2O.

3 Säure aus Parmelia perlata:

0,2165 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0105 Grm. H_2O.
0,206 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4555 Grm. CO_2 und 0,0825 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	60,35	60,10	60,81	60,30 %
H	4,40	4,42	4,44	4,44 „ .

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H_2O	5,35	5,32	4,98	4,85 % .

Die Lecanorsäure löst sich sehr leicht in heissem Eisessig, verwandelt sich aber dabei zum Theil in Orsellinsäure. Wird die Lösung nur kurze Zeit gekocht, so ist die Zersetzung der Säure schon vollständig:

$$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_8H_8O_4.$$

Jedoch wird dabei etwas Kohlensäure entwickelt, sodass nebenher die Zersetzung der Lecanorsäure auch nach der Gleichung erfolgt:

$$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = C_8H_8O_4 + C_7H_8O_2 + CO_2.$$

Die Lecanorsäure giebt in alkoholischer Lösung mit wenig Chlorkalklösung eine blutrothe Färbung, ganz gleich der, welche das Erythrin unter denselben Verhältnissen zeigt. Sie

unterscheidet sich aber dadurch von Evernsäure und einer grossen Anzahl anderer Flechtenstoffe. Die Lichenologen machen von dieser Reaction bei der mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung der Flechten umfangreichen Gebrauch, schreiben aber diese Reaction dem Vorhandensein des Erythrins zu, während es sich wohl in den meisten Fällen um das von Lecanorsäure handeln dürfte. In solchen Fällen würde der färbende Körper in Substanz darzustellen und z. B. auf seine Aetherlöslichkeit zu prüfen sein, indem sich die Lecanorsäure in Aether ziemlich leicht, das Erythrin dagegen sehr schwer löst.

Wird die ätherische Lösung der Lecanorsäure mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, so geht die Säure in die basische Lösung und scheidet sich, wenn dieselbe nicht etwa zu verdünnt ist, das Kaliumsalz der Lecanorsäure in undeutlich krystallisirten Massen ab, die nach dem Abspülen mit kaltem Wasser vollkommen frei von dem überschüssig vorhandenen Kaliumbicarbonat erhalten werden. Aus heissem Alkohol, worin sich das Salz gut löst, lässt es sich bequem umkrystallisiren.

0,274 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,014 Grm. H_2O ab und dann 0,063 Grm. SO_4K_2.

0,3115 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0145 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_7K+H_2O$:	Gefunden:	
K	10,42	10,34 %	—
H_2O	4,81	5,10	4,65 %.

Das Kaliumsalz löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und unterscheidet sich dadurch insbesondere vom evernsauren Kalium. Dieses Verhalten habe ich ganz besonders zum Nachweis von Lecanorsäure (neben Evernsäure) in Evernia prunastri benutzt, jedoch bis jetzt mit negativem Erfolg.

Die wässrige Lösung des lecanorsauren Kaliums reagirt neutral; wird dieselbe mit Erd- oder Metallsalzen vermischt, so erhält man dann die betreffenden Salze.

Das Baryumsalz bildet kleine, weisse Nadeln, welche sich ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen.

0,4295 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 110° 0,045 Grm. H_2O und dann 0,112 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{16}H_{13}O_7)_2Ba+5H_2O$:	Gefunden:
Ba	15,91	15,33 %
$5H_2O$	10,45	10,47 „.

Das Calciumsalz ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser.

0,3388 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0343 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0575 Grm. SO_4Ca.

	Berechnet für $(C_{16}H_{13}O_7)_2Ca+4H_2O$:	Gefunden:
Ca	5,58	5,77 %
$4H_2O$	10,05	10,12 „.

Das Kupfersalz ist ein schön grüner, flockiger, amorpher Niederschlag, der völlig unlöslich in kaltem Wasser ist.

0,3835 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,022 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0413 Grm. CuO.

	Berechnet für $(C_{16}H_{13}O_7)_2Cu+2H_2O$:	Gefunden:
CuO	10,82	10,77 %
$2H_2O$	4,64	5,73 „.

Das Bleisalz, durch Vermischen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Bleizuckerlösung erhalten, ist ein weisser, flockiger, amorpher Niederschlag, der sich gut mit kaltem Wasser auswaschen lässt. An der Luft trocknet es zu unansehnlichen Massen aus.

0,3545 Grm., bei 100° getrocknet, gaben beim Verbrennen 0,196 Grm. SO_4Pb.

	Berechnet für $(C_{16}H_{13}O_7)_2Pb+PbH_2O_2$:	Gefunden:
Pb	38,01	37,76 %.

Das Silbersalz, in ähnlicher Weise wie das vorstehende Salz erhalten, ist ein weisser, flockiger, etwas gelatinöser Niederschlag, der sich bald schwärzt und nach dem Trocknen an der Luft eine schwarzbraune Masse darstellt. Dasselbe wurde nicht weiter untersucht.

Wird die Lecanorsäure, in der 8fachen Menge Holzgeist gelöst, im Rohr eingeschlossen mehrere Stunden lang auf 85° erhitzt, so bildet sich neben Kohlensäure und Orcin der Orsellinsäuremethylester:

$$C_{16}H_{14}O_7 + CH_3 . OH = C_7H_7O_2 . COOCH_3 + C_7H_8O_2 + CO_2.$$

Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich der genannte Ester in hübschen Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren

aus verdünntem, heissem Alkohol rein erhalten werden. Der Methylester bildet zarte, weisse Nadeln, die sich leicht in heissem Alkohol, kaum in Wasser lösen. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid purpurviollett. Sein Schmelzpunkt liegt bei 138°. Dieser Ester hat grosse Aehnlichkeit mit dem Betorcinolcarbonsäuremethylester (Physcianin, Atrarsäure), von welchem er sich jedoch insbesondere durch seine procentische Zusammensetzung unterscheidet.

In ähnlicher Weise wie zu Holzgeist verhält sich die Lecanorsäure zu Aethylalkohol, indem beim Kochen einer Lösung derselben in Weingeist rasch der Orsellinsäureäthylester neben Kohlensäure und Orcin entsteht.

Orsellinsäure.

Diese Säure entsteht leicht aus Lecanorsäure beim Kochen von deren Lösung in Eisessig, sowie beim Erhitzen der Lecanorsäure mit überschüssigem Barytwasser. Sobald im letzteren Falle die Abscheidung von kohlensaurem Baryt beginnt, ist sofort Eiskühlung anzuwenden, um der weiteren Zersetzung der entstandenen Orsellinsäure in Kohlensäure und Orcin zu steuern.

Die Orsellinsäure krystallisirt mit 1 und 2 Mol. Krystallwasser. Im ersteren Falle bildet sie lange Nadeln, im andern Rhomboëder. Die erstere Verbindung wird stets erhalten, wenn die Säure aus verdünnter, heisser Essigsäure krystallisirt, die zweite und zwar nicht selten neben der ersteren, wenn die Säure aus Alkohol krystallisirt.

A) Nadeln:

1. 0,369 Grm. gaben bei 100° 0,036 Grm. H_2O.
2. 0,4815 Grm. gaben bei 100° 0,0445 Grm. H_2O.
3. 0,529 Grm. gaben bei 100° 0,0515 Grm. H_2O.

B) Rhomboëder:

0,286 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,049 Grm. H_2O.

Die entwässerte Säure gab ferner von 0,250 Grm. Substanz 0,525 Grm. CO_2 und 0,1015 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_8O_4+H_2O$:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
H_2O	9,67	9,75	9,24	9,73 %.

	Berechnet für $C_8H_8O_4+2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O$	17,64	17,14 %.

	Berechnet für $C_8H_8O_4$:	Gefunden:
C	57,14	57,27 %
H	4,76	4,77 „.

Die Orsellinsäure löst sich leicht in heissem Glycerin und krystallisirt daraus unverändert, selbst wenn sie längere Zeit damit erhitzt wird. Ebenso verhält sich die Säure zu Holzgeist, nur darf die Lösung nicht erhitzt werden, denn dann zerfällt dieselbe in Kohlensäure und Orcin. Diese Zersetzung findet schon statt, wenn die Lösung einige Tage bei 55° stehen bleibt. Dagegen bleibt die Säure vollkommen unverändert, wenn deren Auflösung in Holzgeist im geschlossenen Rohr mehrere Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Wird dann die Lösung verdunstet, so bilden sich neben farblosen Prismen röthliche Rhomboëder, beide aus Orsellinsäure mit verschiedenem Krystallwassergehalt bestehend. Orsellinsäuremethylester wird somit auf solche Weise nicht erhalten.

Genau dasselbe findet statt, wenn anstatt einer methylalkoholischen Lösung der Säure eine äthylalkoholische derselben zur Beobachtung gelangt. Auch hier wird kein Orsellinsäureäthylester gebildet.

Während sich also aus der Lecanorsäure unter den obigen Verhältnissen leicht die betreffenden Ester bilden, findet eine solche Bildung bei Anwendung von Orsellinsäure nicht statt. Daraus wird man auch folgern müssen, dass das Erythrin, weil es beim Kochen mit Alkoholen den betreffenden Orselinsäureester bildet, nicht zwei Orsellinsäurereste, sondern den Rest der Lecanorsäure enthält.

Wird die Orsellinsäure nach dem Verfahren von Zeisel behandelt, so liefert sie natürlich kein AgJ, allein sie wird dabei in Kohlensäure und Orcin zersetzt und lässt sich letzteres leicht aus der Reactionsflüssigkeit nach dem S. 252 angegebenen Verfahren gewinnen.

Das in dieser oder anderer Weise erhaltene Orcin krystallisirt als Hydrat theils in langen Nadeln und Prismen, theils (aus Benzol) in hübschen Rhomboëdern und schmilzt bei

58°, während das vollkommen entwässerte Orcin bei 100° —101° schmilzt. Stohmann giebt den letzteren Schmelzpunkt zu 86° an, während ihn Neville und Winter zu 106,5° —108° fanden.

Oxyroccellsäure, Roccellsäure und Parellsäure.

Diese Säuren bleiben bei der Behandlung des durch Aether aus der Rocc. tinctoria erhaltenen Säuregemisches mit verdünnter Kalkmilch als Calciumsalze ungelöst. Wird dieses „Ungelöste" mit Salzsäure und Aether bis zur völligen Lösung behandelt, dann der Aether abdestillirt, so bleibt nun ein krystallinischer Rückstand, der bei der Behandlung mit verdünntem, heissem Weingeist Parellsäure in beträchtlicher Menge zurücklässt, während Oxyroccellsäure und Roccellsäure in Lösung gehen. Letztere Säure ist übrigens in verhältnismässig geringer Menge vorhanden. Ueber Oxyroccellsäure siehe S. 258, über Roccellsäure siehe S. 261, während die Parellsäure in meiner dritten Mittheilung näher erörtert werden soll.

Roccella portentosa Mtg.

Diese aus Chile stammende Flechte gab bei der Aetherextraction eine reichliche Krystallisation, welche nur aus Lecanorsäure bestand.

Roccella canariensis Darbishire.

Diese von Teneriffa stammende Flechte verhielt sich in chemischer Beziehung der vorigen Flechte vollkommen gleich und enthält somit nur beträchtliche Mengen Lecanorsäure.

Roccella sinensis Nylander

aus Tonking enthielt etwas Lecanorsäure, jedoch war deren Menge relativ so gering, dass ich mich bei der knappen Menge an Flechte darauf beschränken musste, die Identität des betreffenden Flechtenstoffes mit der Lecanorsäure durch Vergleichung der betreffenden Krystallform, Löslichkeit und Farbenreaction nachzuweisen.

Roccella decipiens Darbishire

aus Amerika gab an Aether nur eine kleine Menge einer darin schwer löslichen Säure ab. Dieselbe bildet kleine, weisse

Nadeln, welche sich in kaltem Aether schwer, leicht in Alkohol, namentlich in heissem, lösen und in der alkoholischen Lösung mit wenig Eisenchlorid eine bräunliche Färbung zeigen. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 142° gefunden. Lecanorsäure oder einen anderen mir bekannter Flechtenstoff enthielt diese Flechte nicht.

Roccellaria intricata (Mtg.) Darbishire.

Diese Flechte stammt aus Chile. Die Aetherlösung gab einen nur unbedeutenden Rückstand, welcher aus zwei Substanzen bestand. Wurde dieser Rückstand mit wenig Alkohol erwärmt, so blieben farblose, oktaëdrische Krystalle ungelöst, welche wohl aus Zeorin bestanden. Wurde dann zu der heissen, alkoholischen Lösung heisses Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt, so schied sich eine Säure in farblosen, zarten, platten Nadeln ab. Aus der Mutterlauge wurde durch Verdunsten derselben noch eine kleine Menge dieser Säure, welche ich Roccellarsäure nenne, erhalten.

Die Roccellarsäure bildet farblose, prächtige, blättrige Nadeln, welche nach dem Trocknen im Exsiccator bei 110° schmelzen. Sie löst sich leicht in starkem, kaltem Alkohol, wenig in verdünntem Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und zeigt mit wenig Eisenchlorid blauviolette Färbung, dagegen keine Färbung mit Chlorkalklösung. In verdünntem Ammoniak löst sich die Roccellarsäure leicht auf; wird diese Lösung mit Chlorbaryum- oder Bleizuckerlösung vermischt, so entstehen weisse, flockige Fällungen der betreffenden Salze, die sich bald in kleine Nadeln umsetzen.

Reinkella lirellina Darbishire,

aus Peru (Lima) stammend, enthielt neben Roccellsäure oder Oxyroccellsäure, was wegen der kleinen Menge der erhaltenen Substanz nicht entschieden werden konnte, als Hauptbestandtheil Roccellinin, das sich aus der Aetherlösung als darin schwer löslich zuerst abschied. Dasselbe bildet haarfeine, lange, farblose Nadeln, welche bei 182° schmelzen und mit wenig Eisenchlorid eine prächtige blaue Färbung geben. Mit Chlorkalk färbt sich diese Lösung zunächst gelbgrün, allein ein weiterer Zusatz von Chlorkalk entfärbt diese Lösung wieder.

Die alkoholische Lösung röthet deutlich blaues Lackmuspapier. Gleichwohl löst sich das Roccellinin bei gewöhnlicher Temperatur nur träge in Ammoniak oder in Sodalösung, leicht indes darin beim Erwärmen. Wird diese Lösung dann mit Salzsäure angesäuert, so scheidet sich das Roccellinin in Form kleiner Nadeln wieder ab.

Wird die ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryum vermischt, so scheidet sich die Baryumverbindung in zarten, weissen Nadeln ab, während Bleizuckerlsöung einen weissen, flockigen, amorphen Niederschlag giebt.

Stenhouse[1]) fand das Roccellinin neben Lecanorsäure angeblich in der Rocc. tinctoria vom Cap der guten Hoffnung; ich vermuthe, dass ihm ein Gemenge von Reinkella lirellina mit einer lecanorsäurehaltigen Roccelle vorlag. Als letztere würde meines Erachtens wohl nur die Rocc. canariensis in Betracht kommen können.

Darbishirella gracillima (Krph.) Zahlbruckner,

syn. *Roccella intricata* Mtg.,

aus Chile stammend, gab an Aether beträchtliche Mengen einer Säure ab, welche nichts anderes als Parellsäure war.

Dendrographa leucophaea (Tuck.) Darbishire

von San Diego (Mexiko) hinterliess beim Verdunsten der ätherischen Lösung eine nicht unbedeutende Krystallisation. Wird dieser Rückstand mit starkem Alkohol erwärmt, so bleibt ein Körper ungelöst, welcher intensiv bitter schmeckt und in seinen Reactionen und Verhalten vollkommen mit Protocetrarsäure (s. Cetraria islandica) übereinstimmt. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet sich dann auf Zusatz von wenig Wasser ein anderer Körper in farblosen, blättrigen Krystallen ab, welche bei 121° schmelzen und deren alkoholische Lösung sich mit wenig Eisenchlorid braunroth färbt. Durch die letztere Reaction unterscheidet sich dieser Körper, der eine Säure ist, ganz bestimmt von der Lichesterinsäure von Schnedermann und Knop.

---

[1]) Ann. Chem. 68, 69.

Cladonia rangiferina (L.) Hoffmann.

Diese gemeine Flechte wurde von Rochleder und Heldt[1]) zuerst untersucht, welche darin Usninsäure fanden. Ich habe dann später diese Flechte abermals geprüft und erhielt daraus damals eine von der bekannten Usninsäure verschiedene Säure, welche ich β-Usninsäure nannte. Auch Stenhouse fand diese Säure verschieden von der Usninsäure und bezeichnete sie nun als Cladonsäure. Erst in neuerer Zeit gelang es mir, nachzuweisen, dass diese Säure ein Gemenge von der gewöhnlichen Usninsäure und von Atranorin ist. Letzteres findet sich zwar nicht in der Cladonia rangiferina, wohl aber in der ihr ähnlichen Clad. rangiformis vor, welche mit der ersteren Flechte häufig zusammen vorkommt und damit verwechselt wird.

Die von mir jetzt untersuchte Clad. rangiferina habe ich in der Nähe von Feuerbach theils auf dem höchsten Punkt zwischen Schloss Solitude und Leonberg gesammelt, theils auf der nahen Hohenwarte. Aus der Aetherlösung schieden sich in reichlicher Menge gelbgrüne Nadeln von Usninsäure ab, welche durch Ueberführung in das betreffende Kaliumsalz gereinigt wurde. Aus letzterem wurde dann die Säure in bekannter Weise dargestellt. Dieselbe schmolz bei 195°—197° und gab beim Erhitzen mit Aceton auf 150° Decarbusneïn.

0,2402 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,552 Grm. CO_2 und 0,1015 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_7$:	Gefunden von Hesse:	Gefunden von Rochleder u. Heldt:	
C	62,79	62,67	63,54	63,24 %
H	4,65	4,69	5,08	4,86 „ .

Wird die ätherische Lösung, aus welcher sich die Usninsäure abgeschieden hat, mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, so wird von derselben nichts Krystallisirbares aufgenommen, was beweist, dass in dieser Flechte weder Rangiformsäure (s. Clad. rangiformis), noch Parellsäure (s. Cl. pyxidata) oder Coccellsäure (s. Cl. coccifera) enthalten ist.

[1]) Ann. Chem. 48, 8.

Cladonia pyxidata (L.) Fries.

Diese häufig anzutreffende Flechte habe ich zu meiner Untersuchung in der Nähe von Feuerbach gesammelt und zwar war ihr Standort theils Geröll in den nahen Steinbrüchen, theils am Fusse von Eichen und an Grabenrändern im Walde. Die Aetherlösung gab nur einen unbedeutenden Rückstand, welcher in der Hauptsache aus Wachs bestand. Wurde die Aetherlösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, so wurde derselben eine verhältnissmässig nicht unbedeutende Menge einer Säure entzogen, welche aus Alkohol in zarten, weissen Nadeln krystallisirte und sich als identisch mit Parellsäure erwies.

Cladonia coccifera (L.) Schaerer,

in der Nähe von Brand (Vorarlberg) gesammelt, enthielt als wesentlichen Bestandtheil Coccellsäure[1]), welche der ätherischen Lösung durch Kaliumbicarbonatlösung entzogen werden konnte.

Cladonia rangiformis Hoffmann.

Diese Flechte wurde von Paternò untersucht, welcher darin Atranorsäure und Rangiformsäure fand, welches dann Zopf[2]) bestätigte. Da über beide Stoffe theils sich widersprechende, theils ungenügende Angaben vorlagen, so habe ich, um auch darüber Aufklärung zu erhalten, diese Flechte von neuem untersucht, zumal als ich dieser „Atranorsäure" bei der Untersuchung mehrerer anderer Flechten begegnet war.

Die fragliche Flechte wurde theils von mir auf der Hohenwarte bei Feuerbach gesammelt, theils von Herrn Lehrer Allmendinger in der Nähe von Stockheim, namentlich auf dem Stocksberge bei Brackenheim. Die von Allmendinger auf Schilfsandstein, Keuper β, gesammelte Flechte ergab etwa noch einmal so viel Flechtenstoff als die hier auf Keupermergel gesammelte.

Die Aetherlösung schied zunächst eine nicht unbedeutende Menge weisser Krystalle von „Atranorsäure" ab, eine Substanz, welcher die Eigenschaft einer Säure vollständig abgeht und die ich deshalb Atranorin nenne. Wird dann die Aether-

[1]) Ann. Chem. 284, 175. [2]) Das. 288, 63.

lösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, so nimmt diese daraus Rangiformsäure und bisweilen eine zweite Säure auf, die ich mit dem Namen Atranorinsäure belegt habe. Beide Substanzen, das Atranosin und die Atranorinsäure sind nahe verwandt zu einander; die letztere entsteht aus dem ersteren, wie wir unten sehen werden. In der Aetherlösung bleibt nach Entfernung der genannten Säuren neben etwas Atranorin und grünem Harz eine reichliche Menge eines Pflanzenwachses gelöst, das in kleinen, weissen Nadeln krystallisirt, sich in heissem Alkohol oder Eisessig leicht löst, wenig darin bei gewöhnlicher Temperatur, und bei 81° schmilzt. Die Verseifung desselben mit Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler hatte nicht den gewünschten Erfolg.

0,1218 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,3560 Grm. CO_2 und 0,1405 Grm. H_2O.

Hieraus folgt als einfachste Formel für diese Substanz $C_{14}H_{27}O$, welche ohne Zweifel verdoppelt werden muss.

	Berechnet für $C_{28}H_{54}O_2$:	Gefunden:
C	79,62	79,71 %
H	12,79	12,81 „ .

Rangiformsäure.

Diese Säure wurde von Paternò[1]) in fraglicher Flechte entdeckt, welcher ihr die Formel $C_{11}H_{18}O_3$ beilegte und dieselbe als homolog zur Lichesterinsäure ansprach. Indes hat letztere Säure eine andere Formel als $C_{14}H_{24}O_3$ (s. unter Cetraria islandica) und ausserdem stimmen Paternò's Werthe nicht gut zu der bezüglichen Formel.

Die Auflösuug der Rangiformsäure in Kaliumbicarbonatlösung (s. oben) wird mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether dann getrennt und abdestillirt, wobei die Rohsäure als grünliche, bald erstarrende Masse zurückbleibt. Diese Masse wird dann in heissem Aceton gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und nach dem Filtriren mit heissem Wasser bis zur beginnenden Krystallisation versetzt, worauf alsbald die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Diese Manipulation wird zweckmässig noch einmal wiederholt, dann die Lösung in heisser,

[1]) Gazz. chim. 12, 259.

wässriger Lösung von Kaliummonocarbonat gelöst und hierzu pulverförmiges Kaliummonocarbonat unter Umrühren bis zur beginnenden Krystallisation gebracht. Es gesteht dann die Lösung zu einem Brei von rangiformsaurem Kalium, das von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen getrennt und dann aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt wird. Aus dem nun von der Mutterlauge befreiten, vollkommen reinen Salze wird die Säure durch Salzsäure abgeschieden und in Aether aufgenommen, welcher sie sodann bei der Destillation als leicht krystallisirende Masse zurücklässt. Letztere wird nunmehr in heissem Aceton gelöst und diese Lösung mit heissem Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt, worauf sich alsbald die Rangiformsäure in hübschen, farblosen, fettglänzenden Blättchen abscheidet. Die Säure enthält kein Krystallwasser; vor der Analyse wurde sie im Exsiccator getrocknet.

1. 0,2043 Grm. gaben 0,487 Grm. CO_2 und 0,1745 Grm. H_2O.
   0,2103 Grm. gaben nach Zeisel's Methode 0,1195 Grm. AgJ.
2. 0,2077 Grm. gaben 0,4975 Grm. CO_2 und 0,174 Grm. H_2O.
   0,242 Grm. gaben nach Zeisel's Methode 0,1335 Grm. AgJ.

Hieraus leite ich die Formel $C_{21}H_{36}O_6$ ab, welche sich zunächst zu $C_{20}H_{33}O_5(OCH_3)$ gestaltet.

	Berechnet für $C_{21}H_{36}O_6$:	Gefunden von Hesse:		Paternò:
C	65,62	65,01	65,33	65,14 %
H	9,37	9,49	9,46	9,84 „
OCH_3	8,08	7,49	7,27 %	—.

Diese Formel findet eine weitere Stütze durch die Bestimmung des Molekulargewichts der Säure nach der Gefriermethode. Als Lösungsmittel diente Eisessig, von welchem 18,790 Grm. angewandt wurden. Bei $p = 0{,}527$ Grm. betrug die Depression 0,055°, somit $M = 373$, bei $p = 1{,}0404$ Grm. die Depression 0,118° und daher $M = 346$. Die obige Formel ergiebt für M den Werth 384.

Unter Umständen krystallisirt die Rangiformsäure auch mit Wasser. So erhält man ein Dihydrat in schönen, fettglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 84°, wenn das Kaliumsalz in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl behandelt wird. Dabei bildet sich Jodkalium, aber keineswegs der Diäthyläther.

Dieses Hydrat verliert zwar bei 105° einen Theil Wasser, hält aber den Rest äusserst hartnäckig zurück. Aus diesem Grunde wurde nur die lufttrockne Substanz analysirt.

0,2225 Grm. Substanz gaben 0,497 Grm. CO_2 und 0,1875 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{36}O_6+2H_2O$:	Gefunden:
C	60,00	60,91 %
H	9,51	9,36 „ .

Die Rangiformsäure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, namentlich in der Wärme, etwas weniger in heissem Petroläther und krystallisirt aus letzterem in hübschen Nadeln, aus verdünntem Aceton dagegen in farblosen Blättchen. Sie schmilzt bei 102°, nach Paternò bei 104°—106°; ihre alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer und giebt mit Eisenchlorid oder Chlorkalklösung keine Färbung. In Alkalien löst sich die Rangiformsäure leicht auf und diese Lösungen zeigen nun beim Erwärmen heftiges Schäumen. Auch wenn die Säure mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Zeisel erhitzt wird, tritt solches Schäumen ein. Beim Erhitzen für sich in höherer Temperatur zersetzt sie sich, wobei sich ein stechender, an durch Wärme sich zersetzendes Fett erinnernder Geruch bemerkbar macht.

Salze der Rangiformsäure.

Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn die heisse, alkoholische Lösung der Säure mit einer alkoholischen Kalilösung neutralisirt wird. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz in kleinen, weissen Blättchen ab, das nach dem Abspülen mit Alkohol und Abpressen im Exsiccator zu trocknen ist, da es an der Luft bald feucht wird und schliesslich zerfliesst. Das exsiccatortrockne Salz bildet weisse Brocken, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, reagirt darin neutral, ist dagegen unlöslich in Aether.

0,2517 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen 0,0959 Grm. SO_4K_2.

0,198 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben nach Zeisel's Verfahren 0,0925 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{20}H_{31}O_6\begin{cases}CH_3\\K_2\end{cases}$:	Gefunden:
K	17,35	17,08 %
OCH_3	6,73	6,16 „ .

Baryumsalz. Wird die heisse, wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit einer äquivalenten Menge Chlorbaryum, in Wasser gelöst, vermischt, so erfolgt eine weisse Trübung und dann scheiden sich auch Flocken des Baryumsalzes ab, allein die Lösung wird selbst nach längerer Zeit nicht klar und geht, auf ein Filter gebracht, trüb durch dasselbe. Man erhält indes sofort eine flockige Fällung des Barytsalzes, wenn die Temperatur der Lösung nicht höher als 30° ist. Alsdann lässt sich der Niederschlag gut abfiltriren und gut mit Wasser auswaschen. Das Barytsalz bildet schliesslich weisse Brocken und ist unlöslich in kaltem Wasser.

0,4635 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,034 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,192 Grm. SO_4Ba.

Berechnet für $C_{20}H_{31}O_6\{^{CH_3}_{Ba} + 2H_2O$:		Gefunden:
Ba	24,66	24,39 %
$2H_2O$	6,48	7,33 „.

Calciumsalz. Wenn die nicht über 30° erwärmte wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit etwas mehr als der äquivalenten Menge vom Chlorcalcium vermischt wird, so bildet sich ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher bald dicht und anscheinend krystallinisch wird. Das Salz ist völlig unlöslich in kaltem Wasser.

0,3458 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0188 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,103 Grm. SO_4Ca.

Berechnet für $C_{20}H_{31}O_6\{^{CH_3}_{Ca} + 1\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
Ca	8,90	8,76 %
$1\frac{1}{2}H_2O$	6,01	5,43 „.

Das Kupfersalz, in ähnlicher Weise wie das Calciumsalz dargestellt, wird als grünlichblauer, flockiger Niederschlag erhalten, der bald dicht wird und unlöslich in kaltem und kochendem Wasser ist.

0,385 Grm. luftrockne Substanz gaben bei 120° 0,0195 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0575 Grm. CuO.

Berechnet für $C_{20}H_{31}O_6\{^{CH_3}_{Cu} + 1\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
CuO	16,29	17,16 %
$1\frac{1}{2}H_2O$	5,54	5,82 „.

Das Bleisalz wurde in ähnlicher Weise wie das Kupfersalz dargestellt und als weisser, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

0,4275 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0190 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,2085 Grm. SO_4Pb.

0,3055 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,019 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{31}O_6\begin{cases}CH_3\\Pb\end{cases} + 2H_2O$:		Gefunden:	
Pb	33,12	33,32 %	—
$2H_2O$	5,71	4,44	6,22 %.

Das Silbersalz, in ähnlicher Art erhalten, ist ein weisser, flockiger, bald dicht werdender Niederrchlag. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nichts von seinem Gewicht, ist somit wasserfrei. In Wasser ist es unlöslich.

0,471 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,1705 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{20}H_{31}O_6\begin{cases}CH_3\\Ag_2\end{cases}$:		Gefunden:	
		Hesse:	Paternò:
Ag	36,24	36,19	36,6 %.

Norrangiformsäure.

Dieselbe wird bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. auf Rangiformsäure erhalten und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Wird die Lösung in Eisessig mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt, so scheidet sich die Norrangiformsäure in weissen, mikroskopischen Nadeln ab, die sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Eisessig lösen. Die alkoholische Lösung röthet blaues Lackmuspapier und giebt mit wenig Eisenchlorid keine Farbenreaction. Die im Exsiccator getrocknete Säure hält 1 Mol. Krystallwasser zurück, welches bei 100° nur zum Theil entweicht.

0,215 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,489 Grm. CO_2 und 0,1765 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{34}O_6 + H_2O$:		Gefunden:
C	61,85	62,03 %
H	9,25	9,18 „.

Die aus starker Essigsäure umkrystallisirte Säure enthält in lufttrockner Form 2 Mol. H_2O, wovon 1 Mol. im Ex-

siccator, oder wenn gleich auf 105° erhitzt, $1^1/_2$ Mol. entweichen.

0,2335 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 105° 0,0155 Grm. H_2O. Von der bei 105° getrockneten Substanz gaben ferner 0,218 Grm. 0,5045 Grm. CO_2 und 0,182 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{34}O_6+2H_2O$:	Gefunden:
$1^1/_2H_2$	6,64	6,63 %

	Berechnet für $C_{20}H_{34}O_6+{}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
C	63,32	63,11 %
H	9,23	9,27 „ .

Die Norrangiformsäure schmilzt, wenn vorher im Exsiccator getrocknet, bei 119°. Wird ihre Auflösung in Ammoniak mit Chlorbaryumlösung vermischt, so bildet sich ein weisser, bald dicht werdender Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich ist.

0,564 Grm., bei 120° getrocknet, gaben beim Verbrennen 0,345 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{20}H_{31}O_6)_2Ba_3$:	Gefunden:
3 Ba	35,89	35,96 %.

Die Rangiformsäure ist somit die Monomethylestersäure $C_{18}H_{31}\begin{cases}COOCH_3\\(COOH)_2\end{cases}$ der Norrangiformsäure $C_{18}H_{31}(COOH)_3$, welche ihrerseits die Tricarbonsäure des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{34}$ ist. Versuche, den letzteren etwa durch trockne Destillation irgend eines Salzes der Norrangiformsäure oder Rangiformsäure selbst darzustellen, wurden vorerst nicht unternommen.

Atranorin.

Mit Atranorin bezeichne ich die von Paternò und Oglialoro[1]) Atranorsäure genannte Substanz, weil derselben die Merkmale einer Säure entschieden abgehen. Die fragliche Substanz wurde übrigens schon von Möller und Strecker bei der Untersuchung von Evernia vulpina (S. 244) bemerkt und diese Beobachtung später am Spiegel bestätigt. Indess haben erst Paternò und Oglialoro dasselbe näher untersucht, welche es in Lecanora atra fanden. Später fand es

[1]) Gazz. chim. 7, 289.

Paternò in Stereocaulon vesuvianum [1]) und endlich in Cladonia rangiformis Hoffm. [2]) In letzterer Flechte wurde es von Zopf [3]) ebenfalls beobachtet und von demselben wurde schon angedeutet, dass es keine Säure sei.

Das Atranorin ist, wie inzwischen Zopf [4]) wiederholt hervorhob, in den Lichenen sehr verbreitet. Ich fand diesen Körpern in Evernia vulpina, E. prunastri, E. furfuracea, Ramalina pollinaria, Cladonia rangiformis, Parmelia perlata (von verschiedener Herkunft), P. physodes, Physcia stellaris var. adscendens, Xanthoria parietina (jedoch nur unter besonderen Verhältnissen) und Lecanora sordida var. Swartzii. Seine Gewinnung richtet sich nach seinen Begleitern und ist daher sehr mannigfach.

Hier mag nur die aus Cl. rangiformis angegeben werden. Aus der betreffenden Aetherlösung scheidet sich sofort die Hauptmenge des Atranorins ab. Eine weitere Menge davon kann gewonnen werden, wenn die Aetherlösung nach dem Waschen mit Kaliumbicarbonatlösung etwas eingeengt wird. Zu weit darf indes das Einengen der Lösung nicht stattfinden, da sich sonst viel Wachssubstanz abscheidet. Das Rohatranorin wird nun zunächst mit wenig Petroläther aufgekocht und letzterer sogleich abfiltrirt, um die etwa mit ausgeschiedene Wachssubstanz zu beseitigen, dann in heissem Chloroform oder Benzol gelöst und die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Petroläther vermischt, wodurch die Hauptmenge des Atranorins zur Abscheidung gelangt. Diese Procedur wird einmal wiederholt. In den betreffenden Mutterlaugen bleiben noch kleine Mengen von Atranorin gelöst, die zweckmässig einer neuen zu reinigenden Partie Rohatranorin beigefügt werden.

In der angegebnen Weise erhält man das Atranorin in kleinen, weissen, prismatischen Krystallen. Beabsichtigt man grössere Krystalle von Atranorin zu gewinnen, so ist nur nöthig, dasselbe in heisser Essigsäure, in heissem Chloroform oder Benzol zu lösen und diese Lösungen langsam erkalten zu lassen. Die von Zopf über die Krystallform gemachten Angaben kann ich nur bestätigen. Resultirt das Atranorin in

[1]) Gazz. chim. 10, 157. [2]) Das. 12, 256.
[3]) Ann. Chem. 288, 63. [4]) Das. 288, 38; 295, 222, 257; 297, 271.

kleinen Krystallen, wie z. B. durch Fällung der chloroformischen Lösung durch Petroläther, so schmilzt es im Roth'schen Apparat bei 187°—188°, während Fragmente von grösseren Krystallen etwas höher, bis bei 191° schmolzen. Dabei tritt in allen Fällen Zersetzung des Atranorins ein. Paternò giebt den Schmelzpunkt des Atranorins zu 190°—194°, Zopf sogar zu 195°—197° an, was anzudeuten scheint, dass beide Forscher grössere Krystalle oder Fragmente derselben zu ihren betreffenden Versuchen anwandten. Uebrigens findet man den Schmelzpunkt des Atranorins auch beim raschen Erhitzen höher, da wegen der schlechten Wärmeleitung, die offenbar das Atranorin besitzt, eine längere Zeit erforderlich ist, bis die äussere Temperatur sich den inneren Theilen des Krystalles oder Krystallfragments mitgetheilt hat. Die bei 100° getrocknete Substanz gab nun bei der Analyse Werthe, die zur Formel $C_{19}H_{18}O_8$ führen, welche Paternò dafür aufstellte.

1. 0,2045 Grm. gaben 0,459 Grm. CO_2 und 0,0905 Grm. H_2O.
2. 0,2025 Grm. gaben 0,4515 Grm. CO_2 und 0,087 Grm. H_2O.

Hiervon ist Substanz 1 aus Clad. rangiformis, 2 aus Lecanora sordida f. Swartzii dargestellt worden.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_8$:	Gefunden: 1.	2.
C	60,96	61,21	60,80 %
H	4,81	4,91	4,77 „ .

Es fanden früher:

	Paternò:			Zopf:		
C	60,60	61,19	60,92	60,45	60,66	60,39 %
H	4,92	5,19	5,17	4,65	4,72	4,65 „ .

Die obige Formel findet unter anderem eine weitere Stütze durch die Bestimmung des Methoxyls, das das Atranorin enthält.

0,2615 Grm. gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,1695 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}O_7.OCH_3$:	Gefunden:
OCH_3	8,28	8,54 %.

Gleichwohl nahm Zopf für das Atranorin anfänglich die Formel $C_{20}H_{18}O_9$ an, nach welcher er gewisse Zersetzungen dieses Körpers zu erklären glaubte; jedoch hat sich später

Zopf, allerdings ohne nähere Motivirung, ebenfalls für die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ erklärt, deren Richtigkeit ich schon vordem[1]) hervorgehoben hatte.

Das Atranorin besitzt nicht die Eigenschaften einer Säure; aus diesem Grunde geht es aus seiner ätherischen Lösung, Spuren abgerechnet, nicht in eine wässrige Kaliumbicarbonatlösung über, wenn man beide miteinander schüttelt. Jedoch wird die letztere Lösung durch Spuren von Atranorin gelb gefärbt. Schüttelt man dagegen die Aetherlösung mit einer wässrigen Kaliummonocarbonatlösung, so geht es, wenn auch sehr träge und unvollständig, in letztere über, aus welcher es durch Einleiten von Kohlensäure ohne vorherige Abscheidung einer Kaliumverbindung wieder abgeschieden werden kann. In Ammoniak löst es sich nur wenig und diese Lösung giebt weder mit Chlorbaryum, noch mit Chlorcalcium Niederschläge.

Wie oben erwähnt, zersetzt sich das Atranorin beim Schmelzen. Wird es höher erhitzt, so geht ein braunes Destillat über, aus welchem als einziges krystallisationsfähiges Produkt Betaorcin abgeschieden werden konnte.

Man wird sich erinnern, dass Stenhouse[2]) aus den Rohflechtensäuren, welche er angeblich aus Clad. rangiferina gewonnen hatte, bei der Destillation derselben und beim Kochen dieser Säuren mit Kalk Betaorcin erhielt und weiter, dass Stenhouse und Groves[3]) dieses Produkt entgegen der früheren Annahme aus Usninsäure nicht erhalten konnten. Da nun aber die wirkliche Clad. rangiferina nur Usninsäure enthält, keineswegs einen Betaorcin liefernden Stoff, so ist die Vermuthung wohl gerechtfertigt, dass diese Forscher gerade so wie ich früher ein Gemenge von Clad. rangiferina und der ihr ähnlichen Clad. rangiformis vor sich hatten. Durch Behandlung der fraglichen Säure (β-Usninsäure oder Cladonsäure) mit Kaliumcarbonatlösung in der Wärme gelingt es leicht, daraus die gewöhnliche Usninsäure in Form des Kaliumsalzes abzuscheiden, während das Atranorin in der Mutterlauge gelöst bleibt.

---

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie 6, 1121.

[2]) Ann. Chem. 68, 104. [3]) Das. 203, 285.

Wird das Atranorin mit Eisessig (1 : 8) in geschlossenem Rohre 1 Stunde lang auf 150° erhitzt, so zersetzt es sich unter Kohlensäurebildung in Physciol, Betorcinolcarbonsäuremethylester und geringe Mengen eines harzigen Körpers. Das Gleiche findet beim 12 stündigen Erhitzen auf 85° statt. Auch wenn das Atranorin mit Wasser auf 150° erhitzt wird, so erfolgt seine Zersetzung in nahezu demselben Sinne, indem das feste Produkt dann nur etwas stärker harzig ausfällt. Die beiden krystallisirbaren Körper, welche sich hierbei bilden, wurden im letzteren Falle schon von Paternò beobachtet, der sie Atranorinsäure bezw. Atrarsäure bezeichnete. Die Vergleichung der fraglichen Körper, welche nach dem letzteren Verfahren erhalten wurden, ergab die Identität derselben mit Physciol bezw. Physcianin, welche ich früher bei einer andern Gelegenheit beobachtet hatte und die, wie ich jetzt glauben muss, damals aus vorhandenem Atranorin durch Einwirkung von Sodalösung auf dasselbe in der Wärme entstanden (s. zweite Mittheilung unter Xanthoria).

Physciol (Atranorinsäure von Paternò).

Dasselbe wird aus seinem Gemenge mit dem zweiten Reactionsprodukt am besten durch kochendes Wasser abgeschieden; in solchem löst es sich leicht, das andere dagegen bedeutend schwerer. Hält das Kochen nur ganz kurze Zeit, etwa nur eine Minute an, so geht wenig von dem andern Körper mit in Lösung und man erhält nun beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Physciol. Durch zweimalige Krystallisation aus kochendem Wasser wird es von seinem Begleiter so frei erhalten, dass es bei der Prüfung auf Methoxyl nach Zeisel's Methode kaum noch Spuren von AgJ giebt. Auch durch vorsichtige Sublimation unter 100° lässt es sich von seinem Begleiter nahezu befreien. Absolut frei davon erhält man es jedoch weder in der einen oder andern Weise.

0,1825 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,4025 Grm. CO_2 und 0,0945 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_8O_3$:	Gefunden von Paternò:	Hesse:
C	60,00	59,93	59,82 %
H	5,71	6,10	5,71 „

Das Physciol bildet, wenn aus Wasser krystallisirt, lange, weisse Nadeln, welche bei 104°—105° schmelzen, oder wenn durch Sublimation erhalten, sehr feine, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 100°. Früher wurde der Schmelzpunkt des durch Krystallisation gewonnenen Physciols etwas höher, nämlich zu 107° gefunden, vielleicht weil es damals noch erheblich Physcianin enthielt, wie aus der Methoxylmenge, die es enthielt, geschlossen werden könnte. Seine wässrige Lösung reagirt sehr schwach sauer, aber gleichwohl ist es keine Säure, da es aus seiner ätherischen Lösung nicht in überschüssige Kaliumbicarbonatlösung, die damit geschüttelt wird, übergeht. Seine wässrige Lösung ist schwach grünlichgelb gefärbt, jedoch lässt sie sich durch Zusatz von etwas schwefliger Säure entfärben. Mit wenig Eisenchlorid giebt es in letzterer oder in alkoholischer Lösung blaugrüne Färbung, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, giebt aber mit neutralem Chininsulfat eine in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung. In ätzenden und einfach kohlensauren Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, die an der Luft bald dunkler und schliesslich dunkelbraun wird.

Wird es mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang auf 85° erhitzt, das dann noch vorhandene Anhydrid durch Wasser zersetzt und die Lösung in einer flachen Schaale verdunstet, so bleibt ein Oel zurück, in welchem sich nach längerer Zeit einige tafelförmige Krystalle bilden. Durch Absaugen lässt sich das Flüssige, insbesondere nach Zusatz von sehr kleinen Mengen Alkohol, gut trennen. Diese flüssige Substanz ist das Monoacetylphysciol. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssig, bei 50° leicht flüssig, löst sich leicht in Alkohol und Aether und giebt in ersterer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine prächtig purpurviolette Färbung. Es scheint nicht die Fähigkeit zu besitzen, zu krystallisiren.

0,1878 Grm. im Exsiccator vollkommen ausgetrockneter Substanz gaben 0,4095 Grm. CO_2 und 0,0925 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_7O_2.OC_2H_3O$:	Gefunden:
C	59,33	59,51 %
H	5,48	5,47 „ .

Die erwähnten tafelförmigen Krystalle, welche sich bei fraglicher Reaction schliesslich bilden, treten in sehr geringer Menge auf. Dieselben schmelzen bei 78° und geben mit

Eisenchlorid dieselbe Färbung wie die vorige Verbindung. Ob beide Verbindungen isomer zueinander sind und ihre Verschiedenheit nur dadurch bedingt ist, dass in beiden je ein verschiedenes Hydroxylwasserstoffatom durch Acetyl substituirt ist, oder ob die andere Substanz ein diacetylsubstituirtes Physciol ist, konnte wegen Mangel an Material nicht entschieden werden.

Erhitzt man Physciol mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und dem gleichen Aequivalent Chlorzink, so färbt sich die Lösung zunächst schön purpurfarbig, dann braun und scheidet nun, in kaltes Wasser gegossen, braune Flocken ab, während die Lösung gleichzeitig grüne Fluorescenz annimmt. Es gelang indes nicht, diesen hierbei gebildeten Körper in eine zur weiteren Untersuchung einladende Form zu bringen.

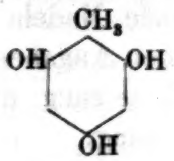
Wird Physciol mit der vierfachen Menge frisch geschmolzenen essigsauren Natriums und einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann die Masse in einer flachen Schaale mit etwas Wasser vermischt und verdunstet, sodann der Rückstand mit Aether ausgezogen und dieser mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, alsdann der Aether verdunstet, so bleibt ein öliger Rückstand, der allmählich strahlig krystallinisch erstarrt. Wird sodann die festgewordene Masse zwischen Fliesspapier mit wenig Alkohol befeuchtet, so gehen färbende Antheile der Masse in das Papier über, während die Substanz fast farblos zurückbleibt. Dieselbe zeigt in Alkohol gelöst mit wenig Eisenchlorid eine ganz geringe grünlichschwarze Färbung. Durch Kochen mit Wasser wird dieselbe in ihre Bestandtheile zerlegt, wovon der eine als ein in kochendem Wasser unlösliches Oel zurückbleibt, das beim Erkalten erstarrt, während der andere Körper sich in zarten, weissen Nadeln abscheidet, welche bei 80°—82° schmelzen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine nennenswerthe Färbung geben.

0,0523 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,1235 Grm. CO_2 und 0,025 Grm. H_2O.

Daraus ergiebt sich die Formel $C_{11}H_{10}O_4$.

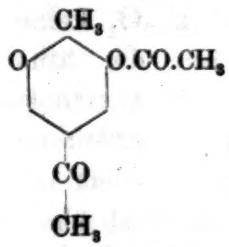
	Berechnet:	Gefunden:
C	64,07	64,43 %
H	4,85	5,31 „ .

Nimmt man für das Physciol die Structur



an,

so könnte dieselbe der eben angeführten Verbindung wohl



sein.

Das Physciol ist thatsächlich ein Methyltrioxyphenol, scheint aber nicht Oxyorcin, sondern Oxycresorcin mit

$$CH_3 : HO : HO : OH = 1 : 2 : 4 : 6$$

zu sein. Die Eisenreaction, welche es zeigt, scheint deutlich für die Richtigkeit dieser Annahme zu sprechen.

Betorcinolcarbonsäuremethylester.
(Physcianin, Atrarsäure, Ceratophyllin).

Dieser Körper wird, wie früher schon angeführt, zweckmässig durch Umkrystallisiren aus heisser, erwärmter Essigsäure gereinigt.

0,1665 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,371 Grm. CO_2 und 0,092 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:	Gefunden von Hesse:	Paternò:
C	61,22	60,77	45,60 %
H	6,12	6,14	6,30 „ .

Die von Paternò mitgetheilte Analyse ist zweifellos unrichtig. Wie ich schon früher mittheilte, enthält dieser Körper eine Methoxylgruppe. Wird derselbe nun mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Zeisel behandelt, so tritt anfänglich starke Blasenbildung ein, bedingt, wie in anderer Weise constatirt werden kann, durch Kohlensäureentwicklung. Die schliessliche Reactionsflüssigkeit enthält dann als einziges krystallisirendes Produkt β-Orcin, das nach dem Seite 252

[1]) Ann. Chem. 284, 188.

angegebenen Verfahren daraus gewonnen werden kann, hübsche, farblose, bei 161° schmelzende Nadeln bildet und überhaupt in jeder Weise den betreffenden Angaben von Stenhouse und Groves entspricht. Die Zersetzung des fraglichen Körpers erfolgt somit nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}O_4 + HJ = CH_3J + CO_2 + C_6H_4(HO)_2.$$

Da nun dieser Körper $C_{10}H_{12}O_4$ keine sauren Eigenschaften besitzt und sich z. B. aus der ätherischen Lösung durch Kaliumbicarbonatlösung nicht ausschütteln lässt, so kann derselbe nur der Betorcinolcarbonsäuremethylester sein. Schon oben wurde angeführt, dass er dem niederen Homologen, dem Orsellinsäuremethylester äusserst ähnlich sich verhält. Beide Körper geben in alkoholischer Lösung mit wenig Chlorkalklösung blutrothe Färbung, was für die vorliegende Substanz nicht der Fall wäre, wenn in ihr die Methylgruppe Hydroxylwasserstoff substituirt hätte.

Als Betorcinolcarbonsäuremethylester sind somit das Physcianin, die Atrarsäure und, wie ich beifügen möchte, das Ceratophyllin anzusprechen. Auf das letztere werde ich in meiner zweiten Mittheilung unter Parmelia physodes noch zurückkommen.

Vergleicht man nun die bei der Zersetzung des Atranorins beim Erhitzen mit Wasser oder Essigsäure erhaltenen und näher bestimmten Produkte mit dem Atranorin, so ergiebt sich, dass ein Atom Kohlenstoff des letzteren nicht mit gefasst wurde. Es ist aber die Möglichkeit vorhanden, dass sich dieser Rest in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Formaldehyd abscheidet, der sich aber sofort polymerisirt; wenigstens sind alle Versuche, welche den Nachweis des Formaldehyds bezweckten, erfolglos gewesen. Erweist sich diese Annahme als richtig, so würde die Zersetzung des Atranorins nach folgender Gleichung stattfinden:

$$\underset{\text{Atranorin}}{C_{19}H_{18}O_8} + 2H_2O = \underset{\text{Physciol}}{C_7H_8O_3} + \underset{\text{Physcianin.}}{C_{10}H_{12}O_4} + CH_2O + CO_2.$$

Verhalten des Atronosins zu Barythydrat. Paternò erwähnt schon einen bezüglichen Versuch mit Atranorin, wonach er beim Kochen desselben mit Barytwasser kohlensauren Baryt und ein Gemenge von Atranorinsäure (Physciol) und Atrarsäure (Betorcinolcarbonsäuremethylester)

erhielt, jedoch den letzteren Körper nicht sicher nachweisen konnte.

Es wurde nun Atranorin (2 Grm.) mit Barythydrat (4 Grm.) und der nöthigen Menge Wasser eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, wobei sich eine nicht unbedeutende Menge Baryumcarbonat bildete. Wurde dann Kohlensäure in die Lösung geleitet, so fiel sämmtlicher Baryt aus und gab die klar filtrirte Lösung neben Physciol etwas β-Orcin an Aether ab. In dem Abgeschiedenen wurde neben kohlensaurem Baryt noch etwas unzersetztes Atranorin aufgefunden, während Aether daraus Physciol und eine kleine Menge Betorcinolcarbonsäuremethylester aufnahm. Daraus folgt, dass bei der Zersetzung des Atranorins durch Baryt als Endprodukte erhalten werden: Methylalkohol, Physciol, β-Orcin, Kohlensäure und vermuthlich polymerisirter Formaldehyd, der vielleicht das Harz darstellt, das sich in kleiner Menge auch hier bildet.

Verhalten des Atranorins zu Alkoholen. Schon Paternò und Oglialoro liessen auf Atranorin Alkohol bei 150° einwirken und erhielten dabei einen in Nadeln krystallisirenden Körper, den sie jedoch nicht weiter untersuchten. Zopf liess dann unter den gleichen Umständen Methylalkohol, Aethylalkohol und Propylalkohol auf Atranorin einwirken und erhielt so Körper, die er Hämatomminsäure bezw. Hämatommsäure und Ommsäure nannte. Das Atranorin soll dabei bis auf Spuren von Harz, welches sich hierbei bilde, vollständig in diese Körper übergeführt werden, z. B.:

$$C_{20}H_{18}O_9 + CH_4O = C_{21}H_{22}O_{10}.$$
Hämatomminsäure.

Indes ist die von Zopf für Atranorin aufgestellte Formel, welche er auf Grund dieser vermeintlichen Zersetzung annahm, irrthümlich, ebenso wie dessen Angabe, dass sich ausser der kleinen Menge Harz nur Hämatomminsäure etc. bilde.

Meine Untersuchung hat nämlich ergeben, dass sich aus dem Atranorin bei Einwirkung von Alkoholen ausser den betreffenden Estern einer Säure, die ich Hämatommsäure nennen möchte, Betorcinolcarbonsäuremethylester bildet und dass, wenn man das Radikal des einwirkenden Alkohols mit

X bezeichnet, diese Zersetzung ganz allgemein nach der Gleichung verläuft:

$$\underset{\text{Atranorin}}{C_{17}H_{16}O_6 . COOCH_3} + X.OH = \underset{\text{Betorcinolcarbonsäure-methylester.}}{C_9H_9O_2 . COOCH_3} + C_8H_7O_3 . COOX.$$

Verhalten des Atranorins zu Methylalkohol. Atranorin (1 Grm.) wurde mit Methylalkohol (12 Ccm.) 1 Stunde lang im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Die Lösung wurde dann auf etwa 8 Ccm. eingedunstet und so eine reichliche Menge vom dem betreffenden Hämatommsäureester erhalten. Derselbe wurde aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt und bildete dann lange, farblose, bei 147° schmelzende Nadeln, deren alkoholische Lösung sich mit wenig Eisenchlorid intensiv braunroth färbte. Die Gesammtausbeute davon betrug in einem Versuche mit 0,77 Grm. Atranorin 0,398 Grm. = 51,7 %; eine kleine Menge dieses Esters blieb jedoch in der Mutterlauge neben Betorcinolcarbonsäuremethylester gelöst und entzog sich so der quantitativen Bestimmung.

0,2104 Grm. des Esters gaben 0,443 Grm. CO_2 und 0,090 Grm. H_2O.
0,2145 Grm. des Esters gaben nach Zeisel's Methode 0,2285 Grm. AgJ.
0,1425 Grm. des Esters gaben nach Zeisel's Methode 0,153 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_8H_7O_3.COOCH_3$:	Gefunden von Hesse:		Zopf:
C	57,14	57,42	—	57,53 %
H	4,76	4,75	—	5,07 „
OCH_3	14,54	14,05	14,16 %	—.

Wird die erste methylalkoholische Mutterlauge verdunstet, so resultirt nun ein reichlicher krystallinischer Rückstand, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Essigsäure das zweite Zersetzungsprodukt, welches sich bei fraglicher Reaction bildet, nämlich Betorcinolcarbonsäuremethylester, in nahezu quantitativer Menge liefert. Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

0,223 Grm. gaben 0,4985 Grm. CO_2 und 0,1225 Grm. H_2O.
0.212 Grm. gaben nach Zeisel's Verfahren 0,2455 Grm. AgJ.
0,188 Grm. gaben nach Zeisel's Verfahren 0,218 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_9H_9O_2.COOCH_3$:	Gefunden:	
C	61,22	60,96 %	—
H	6,12	6,10 „	—
OCH_3	15,30	15,24	15,30 %.

Verhalten des Atranorins zu Aethylalkohol. Genau so wie zu Methylalkohol verhält sich das Atranorin zu Aethylalkohol, nur entsteht dann der Aethylester der Hämatommsäure. In der Mutterlauge bleibt der Betorcinolcarbonsäuremethylester gelöst, von dem in einem grösseren Versuche sofort 38% von der Menge des angewandten Atranorins rein erhalten wurden. Die Trennung von dem Aethylester geschah einfach durch Umlösen in kochendem Wasser, worin sich dieser Ester nur spurweise löst, während der Betorcinolcarbonsäuremethylester, wenn anhaltend gekocht wird, darin gut löst. Vom Hämatommsäureäthylester wurden 50—60% (bezogen auf die Menge des angewandten Atranorins) gewonnen.

0,1407 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,3035 Grm. CO_2 und 0,0675 Grm. H_2O.

0,2025 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben nach Zeisel's Methode 0,1705 Grm. AgJ.

0,2735 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben nach Zeisel's Methode 0,2365 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_8H_7O_3.COOC_2H_5$	Gefunden von Hesse:		Zopf:	
C	58,92	58,82	—	58,98	58,95 %
H	5,35	5,33	—	5,45	5,23 „
OC_2H_5	20,09	16,12	16,55 %	—	—.

Die Aethoxylbestimmung lieferte allerdings ein nicht unbeträchtliches Minderergebniss, indes lege ich dieser Differenz keinen Werth bei, da ich bei andern Körpern, deren Gehalt an Aethoxyl bekannt war, ähnliche Differenzen erhielt. Die obige Formel findet ihre Bestätigung noch durch die Bestimmung des Molekulargewichts des Esters mittelst der Gefriermethode. In Anwendung kamen 16,74 Grm. Eisessig und betrug nun bei 0,1075 Grm. Substanz die Depression 0,107°, woraus $M = 234$ folgt, bei 0,1525 Grm. Substanz dagegen 0,151° und somit $M = 236$. Die obige Formel ergiebt $M = 224$, Zopf's Formel $C_{22}H_{24}O_{10}$ dagegen $M = 448$.

Der Schmelzpunkt des Hämatommsäureäthylesters wurde meist bei 111°—112°, selten bei 113° gefunden. Zopf giebt 113°—114° an. Wird der Ester mit Wasser gekocht, so verflüchtigt sich derselbe allmählich mit den Wasserdämpfen und wird so in äusserst zarten, weissen Nadeln erhalten. Aus

heissem Alkohol oder Eisessig krystallisirt derselbe in langen, farblosen Nadeln, leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von wenig Eisenchlorid intensiv braunrothe Färbung. Der ätherischen Lösung wird der Ester durch Kaliumbicarbonatlösung nicht entzogen. In Kaliummonocarbonat löst sich derselbe auf und wird daraus durch Kohlensäure und andere Säuren wieder gefällt. Wird der Ester anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird dann eine Krystallisation erhalten, welche zwar gegen 113° schmilzt, allein bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel's Verfahren bedeutend weniger Aethoxyl liefert als vorher. Wird ferner der Ester mit Eisessig 2 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, so erleidet derselbe keinerlei Veränderung. Wird aber dieses Erhitzen 12 Stunden lang fortgesetzt, so hat sich dann Kohlensäure gebildet und andererseits wird eine entsprechende Menge Physciol erhalten. Ein kleiner Theil des Esters ist dann aber noch unverändert.

Beim halbstündigen Kochen mit der doppelten Menge Barythydrat und der erforderlichen Menge Wasser konnte eine namhafte Zersetzung des Esters nicht beobachtet werden.

Hämatommsäureisoamylester. Wird Atranorin mit Isoamylalkohol 1 Stunde lang im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt, so entstehen als einzige Reactionsprodukte Hämatommsäureisoamylester und Betorcinolcarbonsäuremethylester, welche beide durch kochendes Wasser zu trennen sind, worin der erstere Ester unlöslich ist. Derselbe krystallisirt aus Holzgeist in kleinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 54° schmelzen. In alkoholischer Lösung giebt dieser Ester mit wenig Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung.

0,0905 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2095 Grm. CO_2 und 0,0545 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_7O_3.COOC_5H_{11}$:	Gefunden:
C	63,18	63,13 %
H	6,75	6,69 „.

Atranorinsäure.

Während das Atranorin keine Säure ist, sondern der Methylester einer Lactonsäure, geht dasselbe doch durch Lösung der Lactonbindung und Entmethylirung in eine wirkliche

Säure über, die ich Atranorinsäure nenne, da diese Bezeichnung, welche Paternò und Oglialoro für ein Phenol (siehe S. 284) anwandten, jetzt wohl nicht weiter in Frage kommen kann. Man erhält diese Säure bisweilen, wenn eine Auflösung von Atranorin in Eisessig mit Wasser vermischt in flachen Gefässen bei etwa 80° auf ein geringes Volumen eingedunstet wird, währenddem die fragliche Säure neben unverändertem Atranorin auskrystallisirt. In reichlicher Menge wurde übrigens diese Säure in der Clad. rangiformis aufgefunden, welche Hr. Lehrer Allmendinger im December sammelte, während die von demselben im Frühjahre oder Sommer gesammelte Flechte von dem gleichen Standorte frei davon war.

Vom Atranorin lässt sich die Atranorinsäure leicht trennen, entweder, dass man die ätherische Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung behandelt, wobei die Säure in letztere übergeht, oder dass man das Gemisch mit Weingeist mässig erwärmt, in welchem sich die Säure leicht, das Atranorin kaum löst. Beim Erkalten der letzteren Lösung krystallisirt dann die Atranorinsäure aus.

Die wiederholt aus verdünntem, heissem Weingeist umkrystallisirte Säure wird so in weissen, langen, spröden Krystallnadeln erhalten, welche Krystallwasser enthalten, das bei 100° weggeht, wonach die Krystalle bei 157° schmelzen.

0,1522 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0085 Grm. H_2O.
0,1843 Grm. luftrockne Substanz gaben bei 100° 0,0100 Grm. H_2O.
0,1437 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,301 Grm. CO_2 und 0,0605 Grm. H_2O.

Hieraus leite ich für die wasserfreie Säure die Formel $C_{18}H_{18}O_9$, für die krystallwasserhaltige $C_{18}H_{18}O_9+H_2O$ ab.

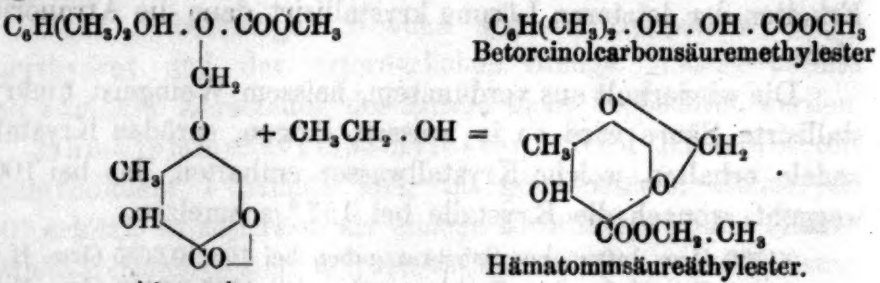
	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_9+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,57	5,58 5,43 %.

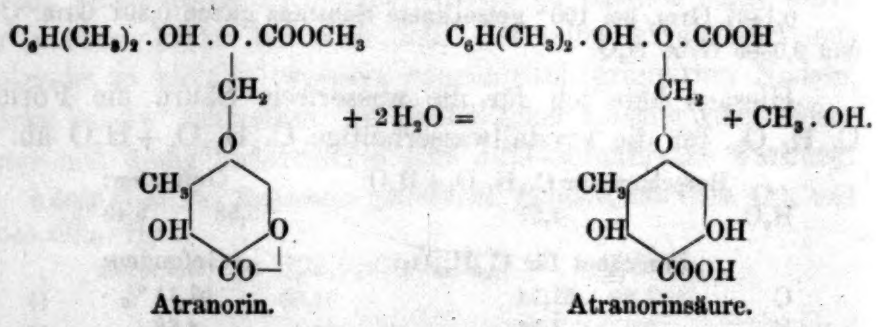
	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_9$:	Gefunden:
C	57,14	57,11 %
H	4,76	4,68 „.

Die Atranorinsäure zeigt in alkoholischer Lösung saure Reaction und giebt mit wenig Eisenchlorid die gleiche dunkelbraunrothe Färbung wie das Atranorin; auch wird sie wie dieses durch Alkalien gelb gelöst. Sehr leicht löst sich diese

Säure in einfach- und zweifachkohlensauren Alkalien, in Chloroform und starkem Alkohol, wenig in Aether. Wird die Säure mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Zeisel behandelt, so bildet sich kein AgJ, dagegen lässt sich dann in der Reactionsflüssigkeit deutlich β-Orcin nachweisen. Wird die Säure mit der zwanzigfachen Menge Alkohol im geschlossenen Rohr 1 Stunde lang auf 150° erhitzt, so entweicht dann beim Oeffnen der Röhre Kohlensäure und befindet sich in der Lösung Physciol und β-Orcin. Hämatommsäureäthylester, der hierbei erwartet wurde, konnte nicht nachgewiesen werden, vielleicht dass sich die Säure schon zersetzte, ehe die Bildung von diesem Ester eintreten konnte.

Wegen Mangel an Material muss ich mich auf die vorstehenden Angaben über diese Säure beschränken. Fasst man aber die geschilderten Thatsachen mit denen vom Atranorin zusammen, so glaube ich, dass sich für diese Körper und Reactionen in der Hauptsache folgende Figuren und Gleichungen ergeben:





Tritt nur 1 Mol. H_2O in Reaction, so kann dadurch entweder die Lactonbindung aufgehoben oder die an —CO— gebundene Methylgruppe durch Wasserstoff ersetzt werden. In beiden Fällen würden Säuren entstehen, für welche ich die Bezeichnung α-, resp. β-Atranorsäure reserviren möchte.

Cetraria islandica (L.) Ach.

Diese Flechte wurde früher von Schnedermann und Knop[1]) und dann von Hilger und O. Buchner[2]) untersucht. Erstere fanden darin neben einem indifferenten Körper Cetrarsäure und Lichesterinsäure, die sie durch viertelstündiges Kochen der mit etwas kohlensaurem Kali vermischten Flechte mit Alkohol gewannen. Hilger und Buchner extrahirten erst die Flechte mit Petroläther, wobei sie die Lichesterinsäure gewannen, und stellten dann erst die Cetrarsäure nach dem Verfahren von Schnedermann und Knop dar. Schnedermann und Knop leiteten aus ihren Resultaten für die Cetrarsäure die Formel $C_{34}H_{36}O_{15}$ und für die Lichesterinsäure $C_{29}H_{25}O_6$ (C=6) ab, welch' letztere Strecker in $C_{14}H_{24}O_3$ abänderte, die heute noch üblich ist, während für die Cetrarsäure die Formel $C_{18}H_{16}O_8$ gang und gäbe wurde. Hilger und Buchner stellen dagegen für die Lichesterinsäure die Formel $C_{43}H_{76}O_{13}$ und für die Cetrarsäure $C_{30}H_{30}O_{12}$ auf.

Zu meinen Versuchen diente fragliche Flechte, welche ich zu verschiedenen Zeiten aus Drogenhandlungen in Stuttgart und Frankfurt a. M. bezog. Durchgehends enthielt dieselbe eine besondere Flechtensäure, die ich Protocetrarsäure nennen möchte, neben Lichesterinsäure, aber keine Cetrarsäure; jedoch wird letztere leicht aus Protocetrarsäure gebildet, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Wenn die fragliche Flechte, mag sie nun fein zerkleinert oder nur gröblich zerschnitten angewandt werden, in der von mir angegebenen Weise mit Aether ausgezogen wird, so wird zwar daraus leicht die Lichesterinsäure aufgenommen, allein sehr schwer die Protocetrarsäure. Selbst wochenlanges Extrahiren der Flechte lässt diese Säure nicht vollständig gewinnen. Zweckmässig wird nach 24 Stunden die Aetherlösung weggenommen und mit frischem Aether die Extraction in beliebiger Dauer fortgesetzt. Die erste Aetherlösung wird nun mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, bis letztere nichts nennenswerthes mehr aufnimmt und der Aether durch Destillation wieder gewonnen. Der hierbei zurückbleibende dunkelgrüne, harzige Rückstand besteht im Wesentlichen aus einem

[1]) Ann. Chem. 55, 144.

[2]) Ber, 23, 461.

Pflanzenwachs, mit dessen Untersuchung ich mich jedoch nicht näher befasst habe. Die Kaliumbicarbonatlösung enthält neben sehr kleinen Mengen von Protocetrarsäure als weitere krystallisirbare Substanz die Lichesterinsäure, welche durch Salzsäure abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt werden können. Bei der Destillation bleibt dann die Lichesterinsäure gemengt mit Protocetrarsäure und kleinen Mengen einer schmierigen Substanz als ein bräunlich grünes, bald erstarrendes Oel zurück (s. unten).

Wird sodann die bei dem weiteren Extrahiren der Flechte erhaltene Aetherlösung, welche inzwischen eine reichliche, fast ganz aus Protocetrarsäure bestehende krystallinische Kruste abgesetzt hat, in derselben Weise wie oben behandelt, so lässt sich auf solche Weise etwas Protocetrarsäure gewinnen, die nach zweimaligem Aufkochen mit Alkohol vollkommen rein ist. Die Hauptmenge von Protocetrarsäure wird aus der erwähnten Krystallkruste erhalten. Wird dieselbe mit kochendem Eisessig behandelt und zu der heiss filtrirten Lösung das gleiche Volumen heisses Wasser gebracht, so scheidet sich die gelöste Menge von Protocetrarsäure fast vollständig beim Erkalten in kleinen, weissen Nadeln ab. Allein die so erhaltene Menge Säure ist, selbst wenn man grössere Mengen Eisessig anwendet, doch recht unbedeutend. Weit vortheilhafter verfährt man daher, die Masse in der Kälte entweder mit einer verdünnten weingeistigen Ammoniaklösung oder mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat zu behandeln, wobei fast klare Lösungen erhalten werden und die klar filtrirt, mit Salzsäure zu übersättigen sind. Die erstere Lösung wird nun sogleich mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt und dann die sich in reichlicher Menge abscheidende Protocetrarsäure gesammelt, die andere nach dem Zusatz von Salzsäure dagegen sogleich mit vielem Aether ausgeschüttelt, welcher die frisch gefällte Säure weit besser löst als die längere Zeit abgeschiedene. Die klar filtrirte Aetherlösung wird sodann destillirt, wobei die Protocetrarsäure als gelblichweisser, krystallinischer Rückstand zurückbleibt und schon durch einmaliges Aufkochen mit absolutem Alkohol rein erhalten wird.

Die Säure enthält in solcher Weise erhalten 1 Mol. Krystallwasser, das häufig erst bei 130° entweicht.

1. Aus der Kalibicarbonat- und der Aetherlösung erhalten:

0,2035 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,419 Grm. CO_2 und 0,075 Grm. H_2O.

2. Aus Eisessig krystallisirt:

0,1713 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,350 Grm. CO_2 und 0,0595 Grm. H_2O.

3. Desgleichen von einer andern Darstellung:

0,1847 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,3755 Grm. CO_2 und 0,0625 Grm. H_2O. Ob in diesem Falle bei 100° ein Verlust von Wasser eintrat, wurde nicht geprüft.

4. Aus der Aetherlösung, dann mit Eisessig aufgekocht:

0,2232 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,458 Grm. CO_2 und 0,0755 Grm. H_2O.

5. Aus weingeistigem Ammoniak und dann aus Eisessig umkrystallisirt:

0,2058 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,423 Grm. CO_2 und 0,066 Grm. H_2O.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C_{30}H_{24}O_{16}$, die als $C_{30}H_{22}O_{15} + H_2O$ aufzufassen ist.

	Berechnet für $C_{30}H_{24}O_{16}$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
C	56,25	56,15	55,84	55,44	55,96	56,05 %
H	3,75	3,68	3,86	3,75	3,75	3,56 „.

Wie schon oben erwähnt, werden bei anfänglicher Extraction noch fremde Körper (Lichesterinsäure etc.) mit in den Aether übergeführt, was nicht mehr oder kaum noch der Fall ist, wenn die Extraction schon längere Zeit gedauert hat. Wird dann mit neuen Mengen Aether extrahirt, so wird jetzt die Protocetrarsäure in Form einer Kruste fast rein erhalten und es bedarf nur noch eines Auswaschens mit Aether, um sie hinreichend analysenrein zu erhalten. In diesem Zustande enthielt die Säure aber 1,3% Asche, welche im Wesentlichen aus Eisenoxyd bestand. Nach Abzug dieser Aschenmenge gaben

6. 0,2012 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet (wobei kein Verlust stattfand), 0,4275 Grm. CO_2 und 0,072 Grm. H_2O.

Andererseits wurde die bei sehr langer Extraction sich ergebende Aetherlösung mit Kaliumbicarbonat behandelt, an Aether die Säure wieder übergeführt und dieselbe einmal mit Alkohol aufgekocht.

Die kleinen, weissen Nadeln dieser Krystallisation verloren ihren Glanz bei 100° und zwar gaben

0,158 Grm. lufttrockne Substanz bei dieser Temperatur 0,0055 Grm. H_2O = 3,48% und gaben 7. 0,1525 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, 0,3245 Grm. CO_2 und 0,0485 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{22}O_{15}$:	Gefunden: 6.	7.
C	57,87	57,94	58,03 %
H	3,53	3,97	3,53 „ .

	Berechnet für $C_{30}H_{22}O_{15}+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	2,81	3,48 %.

Daraus ergiebt sich, dass sich die Protocetrarsäure, wenigstens bei fortgesetzter Aether-Extraction, wasserfrei abscheidet, dass aber diese Säure beim Umkrystallisiren und Auflösen aus Eisessig, weingeistigem Ammoniak oder Kaliumbicarbonat mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten wird, das in der Regel bei 100° nicht entfernt werden kann. Uebrigens erweist sich die bei 100° oder 130° entwässerte Säure im hohen Grade hygroskopisch. Irgend ein anderer Unterschied findet bei der Säure von verschiedener Darstellung nicht statt.

Die Protocetrarsäure bildet mikroskopisch kleine, weisse Nadeln, welche bei 220° noch farblos sind, gegen 230° sich zu färben beginnen, bei 240° braun werden und gegen 260° ganz schwarz sind, ohne ein Zeichen von Schmelzung erkennen zu lassen. Die Säure löst sich nur in Spuren in Aether, in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol oder Eisessig, nicht in Ligroïn, Petroläther oder Wasser. Trotz dieser Unlöslichkeit schmeckt sie doch intensiv bitter. Die alkoholische Lösung, welche deutlich blaues Lackmuspapier röthet, giebt mit wenig Eisenchlorid eine bräunlichrothe bis weinrothe Färbung, oder wenn dieselbe sehr verdünnt ist, deutlich eine purpurne Färbung. Wird die Säure mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so färbt sich letztere alsbald in der Kälte intensiv roth, beim Erwärmen braunroth. Kalilauge löst die Säure leicht und mit gelber Farbe, die an der Luft rasch dunkelbraun wird. Wird die Auflösung in Kalilauge erwärmt, so färbt sich die Lösung sofort intensiv braunroth, ohne beim Erkalten etwas abzuscheiden. Das Gleiche ist der Fall, wenn Natronlauge, einfach kohlensaures Kali oder Natron angewendet wird. Dagegen werden mit Kaliumbicarbonat und ebenso

mit Natriumbicarbonat in der Kälte kaum gelblich gefärbte Lösungen erhalten, die auch im Laufe mehrerer Stunden diese Färbung nicht erheblich ändern, jedoch nach längerer Zeit sich ebenfalls dunkel färben. Verdünntes Ammoniak löst die Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit blassgelber Farbe, die aber bald bräunlichgelb und schliesslich dunkelbraun wird.

Die Protocetrarsäure bildet mit den Basen Salze, die indes mit wenig zur Untersuchung einladenden Eigenschaften ausgestattet sind.

Das Kaliumsalz bildet in concentrirter, wässriger Lösung eine schleimige Masse, ebenso das Ammoniaksalz. Durch Alkohol werden beide Salze aus der concentrirten, wässrigen Lösung als gelatinöse Massen abgeschieden, die sich beim Hinzufügen von Wasser bald wieder lösen. Die ammoniakalische, verdünnte Lösung der Protocetrarsäure giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Bleizucker und Silbersalpeter flockige, amorphe Niederschläge.

Das Baryumsalz ist ein gelblicher, flockiger, etwas gelatinöser Niederschlag, welcher sich jedoch mit Wasser gut auswaschen lässt. Dasselbe ist unlöslich in kaltem Wasser.

0,371 Grm. bei 120° getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen 0,1545 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{30}H_{19}O_{15})_2Ba_3$:	Gefunden:
3 Ba	24,92	24,21 %.

Das Silbersalz gleicht dem Barytsalz in jeder Weise.

0,4275 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen 0,145 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{30}H_{19}O_{18}Ag_3$:	Gefunden:
3 Ag	34,35	33,91 %.

Wird die Protocetrarsäure mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Zeisel behandelt, so bildet sich keine Spur AgJ; die Säure enthält daher kein Methoxyl. In Essigsäureanhydrid löst sie sich beim Kochen allmählich auf und geht dabei in eine bräunliche, amorphe Masse über, welche auf Zusatz von Wasser in Form eines Harzes ausfällt. Wird die Auflösung der Säure in weingeistigem Ammoniak erwärmt, so scheidet sich plötzlich eine dichte Masse ab, indem sich die Säure zersetzt, wobei Cetrarsäure entsteht. In ähnlicher Weise wie Ammoniak wirkt auch kohlensaures Kalium, kohlen-

saures Natrium und Aetzkali. Zur Untersuchung dieser Reaction wurde Aetzkali gewählt. Es wurden beispielsweise 2,4 Grm. Protocetrarsäure mit 1,2 Grm. Aetzkali und ca. 100 Ccm. absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Dabei schied sich allmählich ein sandiges Pulver aus. Nach halbstündigem Kochen wurde die klare Lösung von diesem Pulver getrennt. Letzteres löste sich leicht in Wasser, und diese Lösung gab nun nach dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether eine Säure ab, welche bei der Destillation des Aethers in Krystallen zurückblieb. Ein Theil dieser Säure ist jedoch in Form des Kaliumsalzes in der alkoholischen Lösung enthalten; diese wird mit Salzsäure übersättigt und mit reichlichen Mengen heissen Wassers vermischt, wodurch Cetrarsäure ausgefällt wird. In der Mutterlauge bleibt dann der Rest der obigen Säure gelöst, welche nach vorheriger Concentration der Lösung derselben durch Aether entzogen werden kann. Diese Säure wurde dann mit dem oben genannten Theil vereinigt und mit verdünnter Kalkmilch erwärmt, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure übersättigt und dann ausgeäthert. Bei der Destillation des Aethers blieb nun die fragliche Säure vollkommen rein zurück, welche nun unschwer als Fumarsäure erkannt werden konnte.

0,1975 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,2965 Grm. CO_2 und 0,0615 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_4H_4O_4$:	Gefunden:
C	41,37	40,94 %
H	3,44	3,46 „.

Die Protocetrarsäure zerfällt also bei der Behandlung mit Alkalien, Alkalicarbonat und Ammoniak in der Wärme in Fumarsäure und Cetrarsäure. Auch wenn die Säure mit Kalkmilch gekocht wird, so geht Fumarsäure in Lösung, während hier das zweite Zersetzungsprodukt, die Cetrarsäure, an Kalk gebunden unlöslich wird. Die erstere Säure wurde schon von Pfaff[1]) in Cetraria islandica aufgefunden. Es lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe in dem „isländischen" Moos nicht präexistire, sondern erst bei Verarbeitung und Untersuchung desselben entstehe.

Um darüber Aufklärung zu erhalten, habe ich die

[1]) Schweigger's Journ. 47, 476. 1826.

zerkleinerte Cetraria mit Wasser ausgekocht, das klare Filtrat verdunstet, das deutlich sauer reagirende Extract noch mit Salzsäure vermischt und ausgeäthert. Es wurde in solcher Weise zwar Fumarsäure gewonnen, allein deren Menge war äusserst gering. Sodann wurde die Flechte mit Kalkmilch gekocht und in der gleichen Weise verfahren wie oben angegeben, dabei aber eine beträchtliche Menge Fumarsäure gewonnen. Daraus ergiebt sich, dass die Fumarsäure in bei weitem dem grössten Theile nicht in der fraglichen Cetraria enthalten ist, sondern erst bei der Behandlung derselben mit Basen entsteht. Ob nun die Protocetrarsäure der einzige Bestandtheil dieser Flechte ist, welcher zur Bildung von Fumarsäure Veranlassung giebt oder ob auch der indifferente Körper daran Theil nimmt, an welchem diese Cetraria nach Schnedermann und Knop so reich ist, oder ob noch ein anderer Körper mitwirkt, das muss ich für heute dahin gestellt sein lassen.

Cetrarsäure.

Die durch Zersetzung der Protocetrarsäure durch Ammoniak etc. erhaltene Cetrarsäure wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Eisessig, worin sie sich gut löst, unter Anwendung von Thierkohle gereinigt. Dieselbe krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln und besitzt die von Schnedermann und Knop schon angegebenen Eigenschaften. Die im Exsiccator getrocknete Säure hält noch etwas Wasser zurück, welches aber bei 120° vollständig entweicht.

1. 0,2215 Grm. Substanz gaben 0,4845 Grm. CO_2 u. 0,0795 Grm. H_2O.
2. 0,2048 Grm. Substanz gaben 0,4495 Grm. CO_2 u. 0,072 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}O_{12}$:	Gefunden: 1.	2.
C	59,54	59,65	59,85 %
H	3,81	3,98	3,90 „.

Es fanden:

	Schnedermann u. Knop:			Hilger u. Buchner:	
C	60,18	59,98	59,98 %	59,47	59,59 %
H	4,64	4,64	4,71 „.	4,48	4,95 „.

Die Bildung der Cetrarsäure aus der Protocetrarsäure erfolgt daher nach der Gleichung:

$$C_{30}H_{22}O_{15} + H_2O = C_{26}H_{20}O_{12} + C_4H_4O_4.$$

Protocetrarsäure — Cetrarsäure — Fumarsäure.

Die Cetrarsäure schmeckt intensiv bitter und giebt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid braunrothe bis purpurfarbene Färbung, je nach der Concentration der Lösung. Sie löst sich gut in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Benzol, nicht in Petroläther, färbt sich mit den ätzenden und kohlensauren Alkalien, worin sie sich gut löst, erst gelb, dann gelbbraun und schliesslich an der Luft dunkelbraun. In doppelt kohlensauren Alkalien löst sich die Cetrarsäure zunächst farblos, allein diese Lösung wird bald gelb und dann braun. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schön rother Farbe, die beim Erwärmen rothbraun wird. Die Salze der Cetrarsäure sind, wie schon Schnedermann und Knop hervorheben, nicht gerade einladend.

Das Ammoniaksalz bildet eine schleimige Masse, die sich wenig in Alkohol löst, leicht aber in Wasser.

Das Baryumsalz, durch Fällen der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum erhalten, ein grünlichgelb gefärbter, hyalin flockiger Niederschlag, der sich indes mit kaltem Wasser, worin er sich nicht löst, gut auswaschen lässt. Dasselbe stellt, an der Luft getrocknet, eine unansehnliche Masse dar, die sich jedoch bei 120° gut austrocknen lässt.

0,349 Grm. bei 120° getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen 0,124 Grm. SO_4Ba.

Dies entspricht der Formel $C_{26}H_{18}O_{12}Ba$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	20,78	20,89 %.

Schnedermann und Knop sowohl, wie Hilger und Buchner haben bei der Untersuchung der Cetrarsäure ganz andere Resultate erhalten, was indes nicht befremden kann, da ihnen die genuine Substanz, die Protocetrarsäure, unbekannt blieb und ihnen so nur ein Gemenge vorlag.

Ich habe oben S. 241 für die Usnarsäure die gleiche Formel aufgestellt, wie für die Protocetrarsäure und betrachte es für wahrscheinlich, dass erstere Säure bei der Spaltung Maleïnsäure und Cetrarsäure liefern wird. Beide Säuren, die Usnarsäure und Protocetrarsäure, verhalten sich in der Wärme ganz gleich, was sicherlich nur in dem Uebergang des Restes der Maleïnsäure und der Fumarsäure in einander seinen Grund haben dürfte.

Lichesterinsäure.

Die bei dieser Säure von Schnedermann und Knop erhaltenen Resultate gehen bekanntlich von denen von Hilger und Buchner gewonnenen weit auseinander. Die Darstellung der Rohsäure wurde schon S. 296 angegeben; dieselbe ist grünlichbraun gefärbt und enthält ausser einer kleinen Menge Protocetrarsäure eine grüne, schmierige, in Alkalien lösliche Substanz beigemengt. Die Rohsäure wird zunächst in wenig heissem Eisessig gelöst, worauf die Lichesterinsäure beim Erkalten auskrystallisirt, während die letztere Substanz im Wesentlichen gelöst bleibt. Diese Procedur wird ein zweites und drittes Mal wiederholt, jedoch im letzteren Falle so viel Eisessig genommen, dass die Lösung bei 50°—60° bequem filtrirt werden kann. Dadurch wird der Rückhalt von Protocetrarsäure beseitigt. Alsdann wird die Säure zwei Mal aus heissem, absolutem Alkohol unter Hinzufügen von Thierkohle in der Art umkrystallisirt, dass man zur heissen, filtrirten Lösung bis zum Eintritt bleibender Trübung heisses Wasser hinzufügt. Beim Erkalten scheidet sich dann die Lichesterinsäure in hübschen Blättern aus, die nach dem zweitmaligen Umkrystallisiren vollkommen farblos und rein ist.

Die Lichesterinsäure enthält kein Krystallwasser und giebt dementsprechend weder beim Trocknen im Exsiccator noch bei 100° einen Verlust.

1. 0,2355 Grm., bei 80° getrocknet, gaben 0,598 Grm. CO_2 und 0,202 Grm. H_2O.

2. 0,2175 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,552 Grm. CO_2 und 0,1875 Grm. H_2O.

3. 0,2242 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,5695 Grm. CO_2 und 0,197 Grm. H_2O.

4. 0,2150 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,5445 Grm. CO_2 und 0,185 Grm. H_2O.

Hieraus leite ich nun die Formel $C_{17}H_{28}O_4$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:			
C	68,91	69,25	69,21	69,27	69,06 %
H	9,46	9,53	9,68	9,76	9,56 „.

Für die fragliche Säure fanden früher:

	Schnedermann u. Knop[1]):			Hilger u. Buchner[2]):		
C	70,34	70,35	70,38	64,34	64,68	64,68 %
H	10,07	10,11	10,08	9,89	9,42	9,38 „.

[1]) Ann, Chem. 55, 150.
[2]) Ber. 23, 462.

Was die von Schnedermann und Knop erhaltenen Resultate betrifft, so bemerke ich, dass die nicht vollkommen gereinigte Säure einen wesentlich höheren Kohlenstoffgehalt zeigt, welcher den von Schnedermann und Knop erhaltenen Werthen ziemlich nahe kommt, dagegen vermag ich eine Erklärung für die weit abweichenden Werthe beizubringen, welche Hilger und Buchner erzielt haben.

Die Lichesterinsäure enthält keine Alkyloxylgruppe und bleibt bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. völlig unverändert; sie bildet grosse, atlasglänzende Blätter, die sich fettig anfühlen und in Alkohol gelöst, mit Eisenchlorid keine Färbung geben. Sie schmilzt bei 109°—110° zur farblosen Flüssigkeit, keineswegs bei etwa 120°, wie Schnedermann und Knop, oder gradaus bei 120°, wie Hilger und Buchner angeben. Im Uebrigen kann ich die von Schnedermann und Knop gemachten Angaben über die Eigenschaften der Lichesterinsäure nur bestätigen.

Dass nun die Lichesterinsäure weder die Formel von Schnedermann und Knop besitzt, noch die von Hilger und Buchner, scheint mir aus den verschiedenen Molekulargewichtsbestimmungen, welche ich von dieser Säure ausführte, zur Genüge hervorzugehen.

So wurde nach der Gefriermethode Folgendes gefunden: Angewandt wurden 17,35 Grm. Eisessig und 0,128 Grm. Substanz. Dabei betrug die Depression 0,103°, woraus $M = 279$ folgt. Die obige Formel verlangt für $M = 296$, Schnedermann und Knop's Formel $M = 247$, Hilger und Buchner's Formel $M = 800$. Nach der Siedepunktsmethode wurde bei Anwendung von 21,0 Grm. Chloroform und 0,085 Grm. Substanz eine Temperaturerhöhung von 0,053° beobachtet, woraus $M = 278$ folgt. Ferner wurde bei Anwendung von 21,272 Grm. Chloroform und 0,085 Grm. Substanz eine Erhöhung von 0,052° beobachtet, woraus $M = 281$ folgt, und bei 0,165 Grm. Substanz 0,097°, mithin $M = 292$.

Endlich wurden noch zwei Salze der Säure, das Baryumsalz und das Silbersalz, zu dieser Bestimmung herangezogen.

Das Baryumsalz fällt als flockiger, weisser, amorpher Niederschlag aus, wenn die Auflösung der Lichesterinsäure in Ammoniak mit Chlorbaryum in der Kälte vermischt wird. Dasselbe lässt sich mit kaltem Wasser gut auswaschen und trocknet dann an der Luft zu weissen, unansehnlichen Brocken aus.

0,307 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,0985 Grm. SO_4Br.

	Berechnet für $(C_{17}H_{27}O_4)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	18,84	18,86 %.

Bleibt der Niederschlag des Barytsalzes, in der angegebenen Weise erzeugt, mit der überstehenden Flüssigkeit mehrere Stunden in Berührung, so setzt sich derselbe in kleine, weisse Nadeln um, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

1. 0,4965 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,036 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,1515 Grm. SO_4Ba.

2. 0,5092 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,038 Grm. H_2O und dann 0,1555 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{17}H_{27}O_4)_2Ba+3H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	17,54	17,94	17,94 %
$3H_2O$	6,91	7,25	7,45 „.

Das Silbersalz, durch Fällen der Auflösung der Säure in Ammoniak mit Silbersalpeter in der Kälte erhalten, ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft zu einer unansehnlichen Masse zusammenschrumpft und gegen 100° schmilzt.

0,450 Grm. erst im Exsiccator und dann bei 90° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,117 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{17}H_{27}O_4Ag$:	Gefunden:
Ag	26,79	26,00 %.

Beim Schmelzen färbt sich zwar das Salz dunkel, allein sein Gewicht bleibt dabei constant. Nach Schnedermann und Knop soll sich dieses Salz bei 100° vollständig zersetzen und dabei einen ranzigen Geruch verbreiten.

Wird die Lichesterinsäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid bei 85° behandelt, so löst sie sich darin rasch auf und verwandelt sich binnen 2 Stunden in Acetyllichesterinsäure, welche beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus wenig heissem, verdünntem Alkohol rein erhalten und bildet dann farblose, atlasglänzende Blättchen, welche bei 124° schmelzen. Diese Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, in Aether und Chloroform, wenig in kaltem Alkohol und in kaltem Eisessig. Durch alkoholische Kalilösung wird dieselbe

beim Erwärmen rasch in Lichesterinsäure und Essigsäure zurückverwandelt; sie enthält kein Krystallwasser.

0,1825 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,4515 Grm. CO_2 und 0,1465 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{27}(C_2H_3O)O_4$:	Gefunden:
C	67,45	67,46 %
H	8,87	8,91 „ .

Die Lichesterinsäure enthält somit eine Hydroxyl- und eine Carbohydroxylgruppe, sie ist daher $C_{16}H_{26}O\begin{matrix}HO\\COOH\end{matrix}$; in welcher Weise noch das vierte Atom Sauerstoff vorhanden ist, etwa als Ketonsauerstoff, das habe ich nicht geprüft.

Bemerkenswerth ist nun die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf unsere Säure, denn nach Hilger und Buchner ist Acetylchlorid ohne jede Einwirkung auf ihre Säure gewesen. Es scheint daher, dass die fragliche Cetrarie verschiedene Säuren bildet, die unter dem Namen Lichesterinsäure verstanden werden. Die von Schnedermann und Knop untersuchte Cetrarie war am Brocken (Harz) gesammelt; wo die aus Frankfurt und die aus Stuttgart zu verschiedenen Zeiten bezogene Flechte gesammelt worden ist, konnte nicht ermittelt werden. Indes enthielt dieselbe stets ein und dieselbe Säure und glaube ich, dass diese Säure auch vollkommen mit der von Schnedermann und Knop erhaltenen Lichesterinsäure übereinstimmen dürfte, wenn letztere so weit gereinigt worden wäre, wie es mit der meinigen Säure geschah. Dagegen halte ich die von Hilger und Buchner als Lichesterinsäure beschriebene Flechtensäure für verschieden davon, glaube aber, dass deren Verschiedenheit noch durch weitere Versuche festgestellt werden müsste.

Cetraria juniperina (L.) Ach.

Von Hrn. Prof. v. Ahles erhielt ich vor längerer Zeit (1884) eine kleine Probe dieser Flechte, welche damals zur Auffindung der Chrysocetrarsäure führte, die ich an anderem Orte schon kurz beschrieb.[1]) Inzwischen erhielt ich von diesem Botaniker eine weitere Probe von fraglicher Flechte, welche auf Moos

[1]) Ann. Chem. 284, 176.

gewachsen war und die das gleiche Resultat ergab. Indes wird die Chrysocetrarsäure in der Cetr. juniperina noch von Usninsäure und kleinen Mengen Vulpinsäure begleitet, die früher offenbar bei dem öfteren Umlösen der neuen Säure in heissem Aceton beseitigt wurden. Thatsächlich war die als Chrysocetrarsäure beschriebene Säure frei von Usninsäure, wie sich schon daraus ergiebt, dass deren alkoholische Lösung keine Färbung mit Eisenchlorid zeigte. Der Schmelzpunkt der Chrysocetrarsäure wurde jedoch bei der Neuuntersuchung zu 196°—198° gefunden gegen 178° früher. Wodurch der frühere niedere Werth bedingt war, vermag ich jetzt nicht sicher zu sagen.

Cetraria pinastri (Scop.) Ach.

Herr Prof. v. Ahles, welcher sich für die vorerwähnte Flechtensäure ganz besonders interessirte, gab mir 1893 gegen 3 Grm. von Cetraria pinastri, welche, wie zu erwarten, die gleiche Säure wie die vorige Flechte lieferte. Gleichzeitig wurde aber bemerkt, dass diese Säure noch von einer anderen in grünlichgelben Nadeln krystallisirende Substanz begleitet werde, die aber bei der Behandlung mit Sodalösung in der Kälte ungelöst blieb, jedoch wegen der kleinen verfügbaren Menge nicht weiter geprüft werden konnte. Zu derselben Zeit etwa beschrieb Zopf[1]) eine Säure aus dieser Flechte unter dem Namen Pinastrinsäure, die aber, wie derselbe später angab, Usninsäure enthielt. Die sodann von der letzteren Substanz befreite Säure sollte nach $C_{10}H_8O_3$ zusammengesetzt sein und das hieraus erhaltene Acetylderivat nach $C_{19}H_{16}O_6$. Wie Zopf zu der letzteren Formel kommt, ist nicht recht verständlich; denn wenn die Säure $C_{10}H_8O_3$ ist, sollte das Acetylderivat $C_{10}H_7(C_2H_3O)O_3$ sein oder, wenn die Säure vielleicht $nC_{10}H_8O_3$ wäre, so würde ein Acetylderivat zu erwarten sein, das z. B. nach $C_{22}H_{18}O_7 = C_{20}H_{15}(C_2H_3O)O_6$ zusammengesetzt ist. Zu letzterer Formel stimmen nun auch die von Zopf beigebrachten analytischen Werthe. Die Säure würde dann $C_{20}H_{16}O_6$ sein und sich diese Formel von der meinigen, welche ich für die Chrysocetrarsäure aufstellte, um CH_2 differiren; es

[1]) Ann. Chem. 284, 107.

könnte dann recht gut sein, dass hier zwei zu einander homologe Säuren vorliegen würden.

Diese Erwägungen bestimmten mich, die Untersuchung dieser Flechte im weitesten Umfang vorzunehmen. Zu dem Zwecke wurde die Flechte an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten gesammelt und zwar von mir auf Fichten und Bretterzäunen bei Berchtesgaden, ferner auf Fichten, Lärchen, Legföhren bei Brand (Vorarlberg), dann von dem als Bergführer bekannten Keddenbacher in Ramsau, der sie, insbesondere auf der Mittelkaseralpe (Watzmann) sammelte endlich von Hrn. Fabrikant Jul. Schrader-Feuerbach, welcher diese Flechte auf der Badener Höhe bei Baden auf Fichten antraf. Im Ganzen konnten nach und nach über 1400 Grm. Flechte zusammengebracht werden, welche durchgehends einen Gehalt von Chrysocetrarsäure, Usninsäure und Vulpinsäure ergab. Der Gesammtgehalt betrug bei der 1894 bis 1896 gesammelten Flechte im Durchschnitt 1,8%, wovon etwa $^1/_4$ Vulpinsäure, $^1/_3$ Chrysocetrarsäure und der Rest Usninsäure waren. Die im vergangenen Sommer (1897) bei Brand gesammelte Flechte ergab 2,1% Flechtensäuren bei dem anscheinend gleichen Verhältniss derselben zu einander wie oben.

Aus der Aetherlösung scheidet sich bei der fraglichen Extraction allmählich eine reichliche Krystallisation (A) ab, die abfiltrirt wird. Die Aetherlösung wird alsdann mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, letztere getrennt und diese Manipulation zwei Mal wiederholt. Die vereinigten Ausschüttelungen werden mit wenig Aether behandelt und dieser Aether mit der ersteren extrahirten Aetherlösung vereinigt. Die vereinigten Aetherlösungen geben nun bei der Destillation einen krystallisirten Rückstand, welcher in der Hauptsache aus langen, nadelförmigen Krystallen von Usninsäure besteht, denen aber auch einige dunkelgelbe Krystallaggregate beigemischt sind, die aus Chrysocetrarsäure und anscheinend Ester derselben bestehen.

Die Ausschüttelungen mit Kaliumbicarbonatlösung enthalten sämmtliche vorhandene Vulpinsäure und kleine Mengen von Chrysocetrarsäure und Usninsäure.

Die Krystallisation A enthält den Hauptantheil von

Chrysocetrarsäure und Usninsäure, neben kleinen Mengen eines pulverförmigen Körpers. Wird diese Masse mit verdünnter Kalkmilch gelinde erwärmt und dann die Lösung wieder erkalten gelassen, so befindet sich dann sämmtliche Chrysocetrarsäure in Form ihres Kalksalzes neben kleinen Mengen von Calciumusneat in Lösung. Die klarfiltrirte Lösung wird sodann mit Salzsäure übersättigt, mit vielem Aether ausgeschüttelt und letzterer wieder mit einer wässrigen Kalibicarbonatlösung behandelt. Dabei geht die Chrysocetrarsäure in die Kalilösung über, während die noch vorhandene Usninsäure im Aether gelöst bleibt. Zweckmässig erscheint, diese letzteren Manipulationen ein oder zwei Mal zu wiederholen, um sicher zu sein, dass die Cetrarsäure ganz frei von Usninsäure ist. Durch Umkrystallisiren der bei der schliesslichen Aetherdestillation erhaltenen Chrysocetrarsäure aus heissem Aceton wird dieselbe ganz rein erhalten, welche prächtige, goldgelbe, glänzende Blättchen und Nadeln bildet, die bei 196°—198° schmelzen.[1])

0,1787 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,4425 Grm. CO_2 und 0,0720 Grm. H_2O.

0,2005 Grm. von einer anderen Darstellung, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,4965 Grm. CO_2 und 0,0755 Grm. H_2O.

0,2015 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,1855 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_8$:	Gefunden von Hesse:		Zopf:	
C	67,45	67,53	67,53	68,22	68,17 %
H	4,14	4,48	4,18	4,57	4,46 „
OCH_3	9,17	—	11,93 %	—	— .

Der Methoxylgehalt wurde etwas höher gefunden, als die Berechnung ergiebt; derselbe wurde sogar etwas über 13% gefunden, als versucht wurde, die Säure einfach durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zu reinigen, vermuthlich weil sich ein Theil der Säure äthylirte.

[1]) Früher (Ann. Chem. 284, 177) habe ich den Schmelzpunkt der Chrysocetrarsäure zu 178° gefunden; meine jetzigen Untersuchungen machen es aber wahrscheinlich, dass dieser niedere Schmelzpunkt, den ich bei dieser Säure wiederholt beobachtete, durch eine kleine Beimengung von Aethoxypulvinsäure bedingt ist, welche bei der Krystallisation der Chrysocetrarsäure aus Alkohol entsteht. Auch durch einen kleinen Rückhalt von Vulpinsäure kann jener niedere Schmelzpunkt bedingt werden.

Was im Weiteren die Eigenschaften der Chrysocetrarsäure betrifft, so kann ich meine früheren Angaben darüber nur bestätigen. In Aetzalkalien, sowie in Sodalösung löst sich die Säure leicht und wird daraus durch Kohlensäure nicht abgeschieden; dagegen trüben sich diese Lösungen, wenn Usninsäure zugegen ist.

Salze der Chrysocetrarsäure. — Die Chrysocetrarsäure ist einbasisch und können deren Metallsalze durch Wechselzersetzung von Kaliumsalz und irgend einem Salz des betreffenden Metalls erhalten werden.

Kaliumsalz. Wird die Säure in einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat gelöst und zu dieser Lösung in der Wärme etwas gesättigte wässrige Kaliumcarbonatlösung hinzugebracht, so scheidet sich alsbald das Kaliumsalz in schönen gelben, würfelförmigen Krystallen ab, welches durch Abspülen mit wenig kaltem Wasser sofort rein erhalten wird. Es löst sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in derben, quadratischen Tafeln. Es enthält kein Krystallwasser und zeigt dementsprechend auch bei 120° keinen Verlust.

0,250 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0525 Grm. SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{19}H_{13}O_6K$:	Gefunden:
K	10,42	10,65 %.

Wenn jedoch bei der Fällung ein grosser Ueberschuss von Kaliumcarbonatlösung genommen wird, so fällt das Kaliumsalz sofort in kleinen, gelben Nadeln aus, die nun Krystallwasser enthalten.

0,360 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 120° 0,022 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{13}O_6K+3H_2O$:	Gefunden:
$3H_2O$	6,69	6,11 %.

Baryumsalz. Die concentrirte, wässrige, erwärmte Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Chlorbaryum einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher sich rasch in rectanguläre Blätter umsetzt. Es enthält kein Krystallwasser und löst sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser.

0,319 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,0895 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{19}H_{13}O_6)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	16,89	16,49 %.

Das Calciumsalz, in analoger Weise wie das vorige Salz erhalten, scheidet sich aus heissem Wasser in schönen, goldglänzenden Nadeln ab, welche Krystallwasser enthalten, das bei 120° entweicht, wobei das Salz orangeroth wird.

0,2375 Grm. gaben bei 120° 0,0215 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,081 Grm. SO_4Ca.

	Berechnet für $(C_{19}H_{13}O_6)_2Ca+4H_2O$:	Gefunden:
Ca	5,08	5,07 %
$4H_2O$	9,13	9,05 „ .

Das Bleisalz, durch Wechselzersetzung des Kaliumsalzes mit Bleizuckerlösung erhalten, scheidet sich aus verdünnter Lösung in goldgelben Nadeln, aus concentrirter Lösung als gelber, flockiger Niederschlag ab, der aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht. In beiden Fällen scheint aber das Salz etwas freie Säure zu enthalten.

Löst man dagegen das Kaliumsalz in heissem, verdünntem Weingeist und bringt man dazu eine weingeistige Lösung von Bleizucker, so wird es nun von constanter Zusammensetzung in zarten, orangefarbenen Nadeln erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und enthält 2 Mol. Krystallwssser, die bei 120° entweichen.

0,2985 Grm. gaben bei 120° 0,0107 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,093 Grm. SO_4Pb.

	Berechnet für $(C_{19}H_{13}O_6)_2Pb+2H_2O$:	Gefunden:
Pb	22,57	21,29 %
$2H_2O$	3,92	3,58 „ .

Das Kupfersalz ist ein gelber, flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Silbersalz. Wird das Kaliumsalz in heisser, wässriger Lösung mit der Lösung der berechneten Menge Silbersalpeter vermischt, so trübt sich die Lösung beim Erkalten und scheidet endlich metallisches Silber ab. Das fragliche Salz muss daher als leicht löslich in Wasser und als leicht zersetzbar bezeichnet werden.

Der Aethylester entsteht, wenn das Kaliumsalz in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl auf 150° erwärmt oder die Säure mit absolutem Alkohol einige Stunden gekocht wird. Derselbe löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus

in schönen gelben, bei 146° schmelzenden Nadeln. In Aether und Chloroform löst sich diese Verbindung leicht.

0,1985 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,4965 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6.C_2H_6$:	Gefunden:
C	68,85	68,22 %
H	4,91	4,89 „.

Acetylchrysocetrarsäure. Wird die Säure bei 85° mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid etwa 2 Stunden lang behandelt, so scheidet sich dann, wenn die Lösung feuchter Luft ausgesetzt wird, die Acetylverbindung in grünlichgelben Nadeln aus, welche aus heissem Alkohol umzukrystallisiren ist. Die reine Verbindung bildet schöne goldgelbe Nadeln, welche bei 163°—164° schmelzen und sich leicht in Aether und heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol lösen.

0,1636 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,3962 Grm. CO_2 und 0,0705 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5.OC_2H_3O$:	Gefunden:
C	66,03	66,04 %
H	4,73	4,79 „.

Zopf fand in seiner Acetylverbindung 67,04 % C und 4,74 % H_2O, sowie den Schmelzpunkt derselben 171°—173°.

Die Benzoylverbindung resultirt, wenn die Chrysocetrarsäure mit einem Ueberschuss von reinem Benzoësäureanhydrid 2 Stunden lang bei 85° erhitzt wird. Die wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirte Substanz bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmelzp. 156°, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

0,1797 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,467 Grm. CO_2 und 0,072 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5.OC_7H_5O$:	Gefunden:
C	70,59	70,88 %
H	4,07	4,45 „.

Verhalten der Chrysocetrarsäure zu Barytwasser. Oxypulvinsäure.

Wird Chrysocetrarsäure (1 Thl.) mit Barythydrat (2 Thle.) und der erforderlichen Menge Wasser gekocht, so löst sich zunächst die Säure auf, indem sich das betreffende Barytsalz

bildet. Nach etwa 10 Minuten langem Kochen wird die anfänglich schön gelbe Lösung heller, es destillirt Methylalkohol über und scheidet sich aus der klaren Lösung das Barytsalz einer neuen Säure ab, welche ich Oxypulvinsäure nennen möchte, um damit ihre Verwandtschaft zur Pulvinsäure anzudeuten. Wird das Barytsalz abfiltrirt, mit Salzsäure zersetzt und die Säure mit Aether ausgeschüttelt, so krystallisirt nun bei der Destillation die neue Säure in orangerothen, gekrümmten, schiffartigen Blättern, während wenn die ganze Masse, also die Mutterlauge des Barytsalzes mit eingeschlossen, mit Salzsäure übersättigt und dann ausgeäthert wird, die Säure in längeren, derben Nadeln krystallisirt, die heller gefärbt sind, als die vorigen.

1. Von den ersteren Krystallen gaben 0,2035 Grm. erst im Exsiccator 0,0085 Grm. H_2O ab und dann bei 110° nochmals 0,0085 Grm. H_2O.
2. Von den zweiten Krystallen gaben 0,216 Grm. H_2O bei 110° 0,0098 Grm. H_2O.

Der Farbenunterschied der beiden Krystallisationen beruht daher auf einem verschiedenen Wassergehalt derselben.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{18}H_{12}O_6+2H_2O$:	$C_{18}H_{12}O_6+H_2O$:	1.	2.
H_2O	10,00	5,26	8,35	4,54 %

0,1865 Grm., bei 110° getrocknete Substanz, gaben 0,457 Grm. CO_2 und 0,0655 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6$:	Gefunden:
C	66,67	66,82 %
H	3,70	3,96 „

Die entwässerte Oxypulvinsäure schmilzt bei 207°; sie löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Aceton, nicht in Wasser. Aus heissem Eisessig, worin sie sich leicht löst, krystallisirt dieselbe in schönen, orangefarbenen, kurzen Prismen.

Das Barytsalz der Oxypulvinsäure wurde schon oben erwähnt. Dasselbe bildet, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, prächtige, hellgelbe, glänzende Blättchen, welche sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser lösen.

0,246 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 110° 0,007 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,1195 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_6Ba+H_2O$:	Gefunden:
Ba	28,72	28,56 %
H_2O	3,77	2,85 „

Auf die Darstellung und Untersuchung weiterer Salze der Oxypulvinsäure habe ich vorerst wegen Mangels an Material verzichten müssen.

Wird die Oxypulvinsäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so verwandelt sich dieselbe in das Anhydrid, welches beim Erkalten in kleinen, gelben Nadeln krystallisirt, die bei 196° schmelzen.

0,1962 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,510 Grm. CO_2 und 0,0685 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_5$:	Gefunden:
C	70,58	70,84 %
H	3,26	3,82 „.

Wird das Anhydrid mit Methylalkohol am Rückflusskühler gekocht, so löst es sich nach kurzer Zeit plötzlich auf, und wird nun erkalten gelassen, so scheiden sich beim Erkalten hübsche, goldgelbe Nadeln aus, welches nichts anderes als der Monomethyläther der Oxypulvinsäure, d. i. Chrysocetrarsäure sind. Der Schmelzpunkt der synthetisch gewonnenen Säure wurde bei 196°—198° gefunden, also wie bei der natürlichen Säure. Die Mutterlauge davon enthält den Dimethyläther der Oxypulvinsäure. Wird das Kochen der Lösung nicht unterbrochen, sondern etwa 2 Stunden lang fortgesetzt, so erhält man nur den Dimethyläther der Oxypulvinsäure, welcher sich in Methylalkohol leicht löst, sich daher erst bei der Concentration der Lösung gewinnen lässt. Derselbe bildet schön gelbe Nadeln, welche bei 117° schmelzen und sich sehr leicht in Aether, Holzgeist, Alkohol und Chloroform lösen, nicht in Barytwasser. Wird der Aether mit letzterem gekocht, so bildet sich oxypulvinsaurer Baryt, welcher sich in Krystallen abscheidet, während Methylalkohol überdestillirt.

0,1332 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,3325 Grm. CO_2 und 0,054 Grm. H_2O.

	Berechnet für $H_{18}H_{10}O_6.(CH_3)_2$:	Gefunden:
C	68,20	68,07 %
H	4,54	4,51 „.

Analogen Verlauf nimmt die Reaction, wenn man Oxypulvinsäure anstatt mit Methylalkohol mit Aethylalkohol kocht;

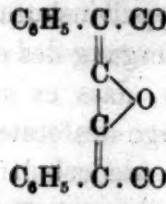
anfänglich bildet sich Aethoxypulvinsäure, dann der Diäthylester der Oxypulvinsäure. Der Uebergang des ersteren Körpers in den andern erfolgt aber so rasch, dass es schwer hält, auf solche Weise eine annehmbare Menge des ersteren Esters zu erhalten. Wird indes der Diäthylester wiederholt in Eisessig gelöst und diese Lösung bei etwa 80° abgedunstet, so wird dabei derselbe zum Theil in den Monäthylester verwandelt und man erhält dann, wenn der Abdampfrückstand in wenig heissem Aceton gelöst wird, eine gewisse Menge von Aethoxypulvinsäure, welche leicht durch wiederholte Krystallisation aus heissem, verdünntem Aceton rein erhalten wird. Diese mit der Chrysocetrarsäure homologe Säure bildet gleich dieser schöne, goldglänzende, Blättchen und Nadeln, schmilzt bei 139° und löst sich ziemlich leicht in heissem Aceton und Alkohol, wenig in Aether. Durch Kochen mit Aethylalkohol wird sie rasch in den Diäthylester der Oxypulvinsäure übergeführt, durch Barytwasser aber beim Kochen in Oxypulvinsäure und Aethylalkohol gespalten. Die Aethoxypulvinsäure ist leichter löslich in Aceton und Alkohol als die Chrysocetrarsäure, und kann daher von derselben durch diese Lösungsmittel getrennt werden, mit welcher sie leicht zusammenkrystallisirt.

Der Diäthylester der Oxypulvinsäure scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösnng in zarten, goldgelben Nadeln ab, welche bei 100° schmelzen und sich leicht in Aether und Alkohol lösen. Barytwasser scheidet daraus beim Kochen Alkohol ab, wobei sich andererseits oxypulvinsaurer Baryt bildet.

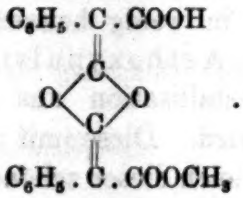
0,2084 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,590 Grm. CO_2 und 0,099 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$:	Gefunden:
C	69,47	69,32 %
H	5,26	5,27 „ .

Offenbar wiederholen sich bei der Chrysocetrarsäure genau die gleichen Vorgänge, welche wir durch die Untersuchungen von Spiegel, Volhard und dessen Schülern bei der Vulpinsäure kennen gelernt haben. Nimmt man mit Volhard für die Vulpinsäure die Formel:



an, so dürfte dann der Chrysocetrarsäure die folgende Formel zukommen:



Vulpinsäure.

Die Chrysocetrarsäure wird in der Cetraria juniperina und C. pinastri noch von einer zweiten Aethersäure begleitet, die ich anfänglich für Vulpinsäure ansprach, später aber auf Grund einer Analyse der freien Säure als verschieden davon erklärte und sie Cetrapinsäure nannte.[1]) Die weitere Untersuchung hat aber ergeben, dass in der fraglichen Säure thatsächlich Vulpinsäure vorliegt.

Diese Säure wurde, wie S. 308 angegeben, neben kleinen Mengen von Chrysocetrarsäure und Usninsäure an Kaliumbicarbonatlösung übergeführt, von welcher nun die gelösten Säuren nach dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether übergeführt werden. Bei der Destillation des Aethers hinterbleibt alsdann ein Krystallbrei, der in heissem Aceton gelöst, beim Erkalten die Chrysocetrarsäure fast vollständig abscheidet. Die Mutterlauge hiervon wird eingedunstet, der Rückstand mit verdünnter Kalkmilch erwärmt und aus der basischen Lösung die Säure in bekannter Weise gewonnen. Dieselbe stimmt bezüglich der Krystallform, Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften vollkommen mit Vulpinsäure überein.

Ber. 30, 361. Es scheint, dass beim Notiren der Menge der zur Analyse angewandten Substanz ein Fehler unterlaufen ist. Ich habe indes mit Rücksicht auf das beschränkte Material geglaubt, von einer Wiederholung der Analyse absehen zu sollen, da in anderer Weise der Beweis der Identität dieser Säure mit Vulpinsäure beigebracht werden konnte.

0,1775 Grm. gaben nach Zeisel's Verfahren 0,1285 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4.OCH_3$:	Gefunden:
OCH_3	9,65	9,46 %.

Der Schmelzpunkt der Acetylverbindung wurde zu 155° gefunden und bildete das Kaliumsalz der Säure gelbe Blättchen, welche die gleiche Zusammensetzung hatten, die vom vulpinsauren Kalium bekannt ist.

0,2165 Grm. gaben bei 120° 0,094 Grm. H_2O und dann 0,0503 Grm. SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{19}H_{13}O_5K+H_2O$:	Gefunden:
K	10,36	10,49 %
H_2O	4,75	4,34 „.

Wurde die Säure mit Barytwasser gekocht, so destillirte Methyalkohol ab und bildte sich Pulvinsäure, welche nach dem Übersättigen mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt werden konnte und beim Destilliren des Aethers zunächst als eine amorphe Masse zurückblieb, die, in wenig Eisessig gelöst, leicht krystallisirte. Wurde anstatt Eisessig ein Ueberschuss von Essigsäureanhydrid angewandt und etwa 2 Stunden lang damit am Rückflusskühler gekocht, so bildete sich Pulvinsäureanhydrid, das beim Erkalten als ein gelbes, fein krystallinisches Pulver sich abschied und bei 214°—215° schmolz, in heissem Benzol gelöst aber in gelben Blättchen krystallisirte, welche bei 220°—221° schmolzen.

0,203 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,551 Grm. CO_2 und 0,063 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	74,48	74,02 %
H	3,36	3,44 „.

Durch Kochen des fraglichen Körpers mit Eisessig konnte daraus Pulvinsäure, durch Erhitzen mit Methylalkohol Vulpinsäure dargestellt werden.

Usninsäure.

Die Trennung der Usninsäure von der Chrysocetrarsäure und Vulpinsäure ist oben angeführt worden. Obgleich von Zopf schon angegeben worden ist, dass diese Säure aus beiden genannten Cetrarien beim Erhitzen mit Alkohol Decarbusnein bildet und somit wahrscheinlich die bekannte Säure vorliegen

würde, so habe ich dieselbe doch noch analysirt, um jeden Zweifel darüber zu beseitigen.

0,2306 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,5315 Grm. CO_2 und 0,0985 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_7$:	Gefunden:
C	62,79	62,85 %
H	4,65	4,74 „.

Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde zu 197° gefunden.

Was nun das Zusammenvorkommen von Usninsäure mit Vulpinsäure betrifft, so begegnete ich beiden Säuren schon in der auf amerikanischen Calisayarinden gesammelten Parmelia perlata. Vergleicht man sodann die empirischen Formeln beider Säuren miteinander, so ist bemerkenswerth, dass die Usninsäure keine durch Jodwasserstoffsäure eliminirbare Alkylgruppe enthält, und greift man auf die entmethylirte Säure, die Pulvinsäure, zurück, so ergiebt sich, dass letztere zwei Carbohydroxyle, die Usninsäure dagegen nur eine solche Gruppe enthält. Weiter lassen aber meine Resultate, welche ich früher bei der Untersuchung der Usninsäure erhielt, erkennen, dass ein naher Zusammenhang zwischen beiden Säuren nicht stattzufinden scheint. Immerhin möchte ich hier darauf hinweisen, dass sich die Usninsäure von der Pulvinsäure nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet:

$$\underset{\text{Usninsäure}}{C_{18}H_{16}O_7} - 2H_2O = \underset{\text{Pulvinsäure.}}{C_{18}H_{12}O_5}.$$

Es könnte daher recht gut sein, dass der Chemismus der Pflanze auch die Umwandlung der einen Säure in die andere zu Stande bringen würde.

Feuerbach b. Stuttgart, Mitte März 1898.

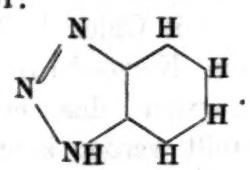
Ueber Ketochloride und o-Diketone des Azimidobenzols;

von

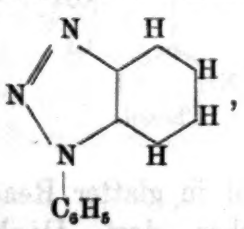
Th. Zincke.

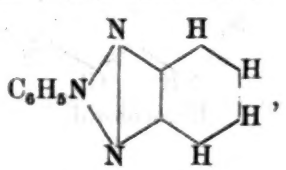
Wie die in Gemeinschaft mit Müller, Winzheimer und Wiederhold[1]) ausgeführten Versuche ergeben haben, verhält sich das p-Oxychinolin in Bezug auf Bildung von Ketochloriden und gechlorten Chinonen dem β-Naphtol sehr ähnlich. Auch die Umwandlungsprodukte dieser gechlorten Chinolinderivate zeigen grosse Uebereinstimmung mit den correspondirenden Verbindungen der Naphtalinreihe. Der stickstoffhaltige Ring des Oxychinolins beeinflusst also nur wenig die chemische Natur des anderen Ringes.

Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, diese Beobachtungen weiter zu verfolgen und auf andere heterocyclische Verbindungen auszudehnen. Die ersten dahin gehenden Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Dr. Stoffel und Dr. Petermann ausgeführt habe, beziehen sich auf das leicht zugängliche Azimidobenzol:



Weitere Versuche sind dann mit der Phenylverbindung dieses Azimids und dem isomeren Pseudoazimid



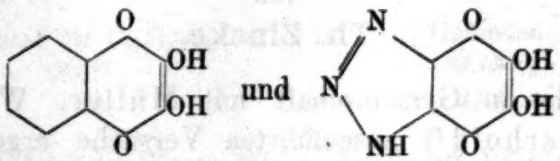


angestellt worden, über welche später im Zusammenhang berichtet werden soll.

Die Derivate des Azimidobenzols zeigen, was man in Voraus gar nicht erwarten konnte, eine weitgehende Analogie mit Naphtalinderivaten; die Stickstoffgruppe kommt, ab-

[1]) Ann. Chem. **264**, 196; **290**, 321 u. 359.

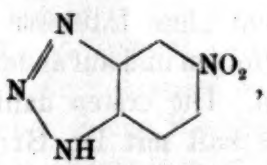
gesehen davon, dass die verschiedenen Derivate in Folge der NH-Gruppe schwache Säuren sind, kaum zum Ausdruck. Um hier nur eines anzuführen, so sind die beiden folgenden Verbindungen:



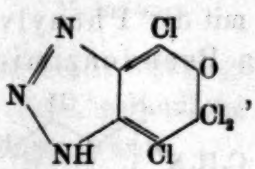
zum Verwechseln ähnlich.

Die wichtigsten Resultate unserer Versuche sind im Folgenden kurz zusammengestellt.

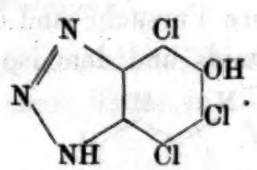
Das Ausgangsmaterial für die erste Versuchsreihe bildet das von A. W. Hofmann [1]) zuerst dargestellte Nitroazimidobenzol [2]),



welches leicht in eine Amidoverbindung übergeführt werden kann. Beim Behandeln mit Chlor in Eisessiglösung geht die Amidoverbindung in ein Ketochlorid, $C_6Cl_4ON_3H$, über, aus dem durch Reduction das entsprechende Phenol, $C_6Cl_3(OH)N_3H$, dargestellt werden kann:



Ketochlorid



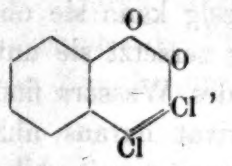
Phenol.

Salpetersäure oxydirt das Phenol in glatter Reaction zu einem Dichlor-o-chinon, welches dem Dichlor-β-naphtochinon sehr ähnlich sieht; durch Reduction entsteht das entsprechende Hydrochinonderivat:

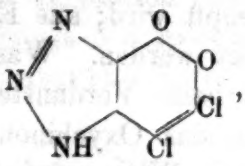
---

[1]) Ann. Chem. 115, 249.

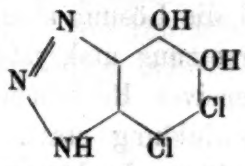
[2]) Bezüglich der Stellung des H-Atomes vergleiche dies. Journ. [2] 53, 97.



Dichlor-β-naphtochinon

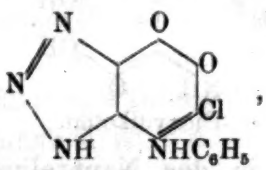


Dichlor-o-chinon des Azimids

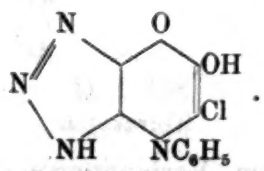


Dichlor-o-hydrochinon des Azimids.

Gegen Anilin verhält sich das Azimido-dichlor-o-chinon genau wie das Dichlor-β-naphtochinon, es tauscht 1 Atom Chlor gegen NHC_6H_5 aus und zwar, wie wir annehmen, das in p-Stellung befindliche Atom. Die so entstehende Verbindung geht dann durch Verschiebung des Wasserstoffatoms in die Oxyverbindung über, ganz ebenso wie dieses bei dem β-Naphtochinon der Fall ist:

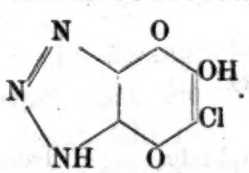


Erstes Produkt

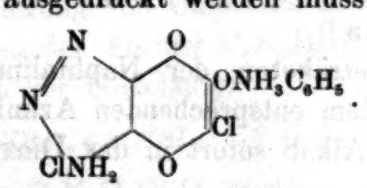


Anilid des Azimidochlorchinons.

Durch Erhitzen mit Salzsäure kann der Anilinrest eliminirt werden, es entsteht das dem gewöhnlichen Chloroxynaphtochinon entsprechende Azimidoderivat:



Wie das Chloroxynaphtochinon[1]) vermag dieses Derivat Anilin zu addiren; gleichzeitig kann es auch Salzsäure aufnehmen und so eine Verbindung bilden, welche durch die folgende Formel ausgedrückt werden muss:

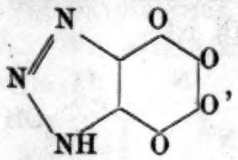


Man erhält diese eigenthümliche Verbindung direct aus dem oben formulirten Anilid, wenn dieses mit Salzsäure zersetzt

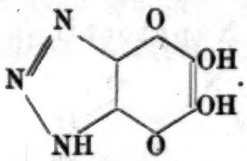
[1]) Ber. 20, 3223.

und die Lösung eingedampft wird; aus Eisessig kann sie ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Wasser zersetzt sie unter intensiver Rothfärbung, beim Verdunsten des Wassers findet Rückbildung statt. Um das Oxychinonderivat daraus abzuscheiden, kocht man mit Wasser oder versetzt mit Alkali, säuert dann an und zieht mit Aether aus.

Aus dem Chloroxychinon der Azimidreihe sind dann noch zwei weitere interessante Verbindungen dargestellt worden. Durch vorsichtige Oxydation geht es über in ein Tetraketoderivat, welches seinerseits leicht Wasserstoff aufnimmt, so z. B. schon beim Lösen in kohlensaurem Natron, und dabei in ein Dioxydiketon übergeht:

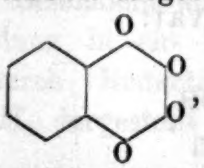


Tetraketon

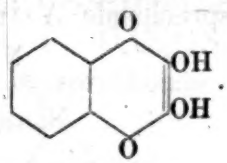


Dioxydiketon.

Beide Verbindungen haben in der Naphtalinreihe ihre Analoga; die letztere entspricht dem Isonaphtazarin, erstere einem Keton, welches ich vor Kurzem in Gemeinschaft mit Hrn. Ossenbeck dargestellt habe:



Tetraketohydronaphtalin



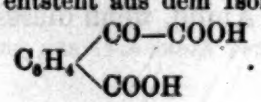
Isonaphtazarin.

Das Dioxydiketon des Azimids ist dem Isonaphtazarin täuschend ähnlich, es besitzt dieselbe rothe Farbe und löst sich wie dieses mit tief blauer Farbe in Alkali. Beim Stehen an der Luft wird die Lösung bald farblos, genau wie beim Isonaphtazarin.[1])

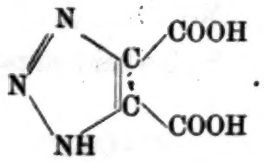
Auch das Tetraketon der Naphtalinreihe zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Azimidoderivat, so geht es wie dieses mit Alkali sofort in das Dioxyderivat über.

---

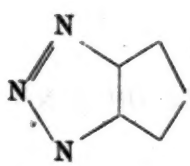
[1]) Es handelt sich hier um einen Oxydationsprocess; wie Ossenbeck und ich gefunden, entsteht aus dem Isonaphtazarin die Säure:



Durch stärkere Oxydation liefert das erwähnte Chloroxychinon die Phtalsäure der Azimidoreihe, die von Bladin, von Zincke und Helmert[1]) bereits untersuchte Säure:



Mit Ausnahme der zuletzt erwähnten Dicarbonsäure enthalten sämmtliche hier erwähnten Verbindungen noch den ursprünglichen Azimidobenzolring. Es bietet aber keine Schwierigkeiten, den Benzolring verschiedener Verbindungen zu spalten; sowohl aus dem Ketochlorid, als auch aus dem Trichlorphenol und dem o-Dichlorchinon haben wir Spaltungsprodukte erhalten, aber in keinem Fall ist es gelungen, den sechsgliedrigen Ring in einen fünfgliedrigen überzuführen, während dieses bei verschiedenen Benzolderivaten leicht möglich ist. Allem Anschein nach sind Verbindungen, welche den Doppelring



enthalten, vorläufig nicht zugänglich.

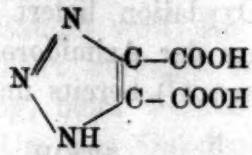
Wichtig ist namentlich die Spaltung des Azimidodichlor-o-chinons durch Chlorkalk, weil sich aus ihrem Verlauf die Constitution des Chinonderivats — die Stellung der beiden Sauerstoffatome — ergiebt und damit auch, wie wir zeigen werden, die Constitution des Ausgangsproduktes, des Ketochlorids.

Die Einwirkung von Chlorkalk auf das o-Chinon führt zu einer Säure von der Formel $C_5N_3H_2Cl_3O_3$, die Reaction verläuft also nach der Gleichung:

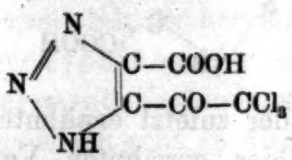
$$C_6N_3HCl_2O_2 + 3\,ClOH = C_5N_3H_2Cl_3O_3 + CO_2 + 2\,HCl.$$

Die Säure $C_5N_3H_2Cl_3O_3$ spaltet mit Alkali sofort Chloroform ab und geht in die schon erwähnte zweibasische Säure:

[1]) Ann. Chem. 291, 349.

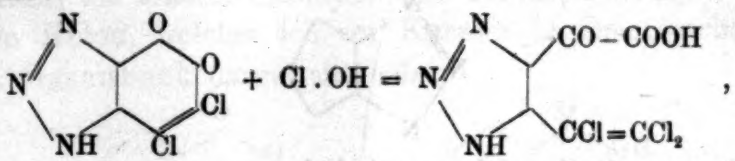


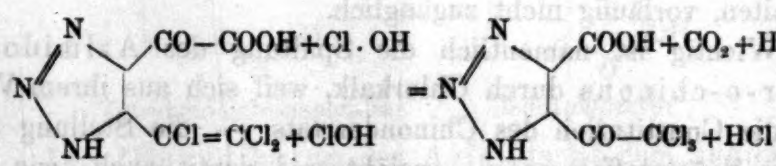
über. Hieraus folgt mit Sicherheit, dass ihr die Formel



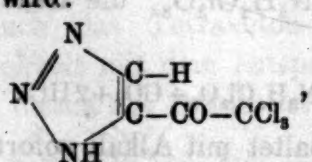
zukommt und eine solche Säure kann nur aus einem o-Chinon entstehen, welches die Sauerstoffatome in α-β-Stellung enthielt, aus einem β-β-Chinon kann sie sich unserer Meinung nach nicht bilden.[1])

Der Verlauf der Reaction ist kein einfacher, er erscheint aber bei Annahme der α-β-Formel durchaus verständlich: Zunächst findet Addition von Cl.OH und damit Spaltung des Sechsringes statt, dann wirkt das zweite Mol. ClOH oxydirend ein, während das dritte die Gruppe $CCl_2=CCl$ in CCl_3-CO überführt:

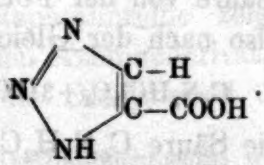




Wird die Säure erhitzt, so verliert sie CO_2 und giebt einen indifferenten Körper, welcher durch Alkali in Chloroform und die Monocarbonsäure des Pyrro(a-b)diazols gespalten wird:



Indifferente Verbindung

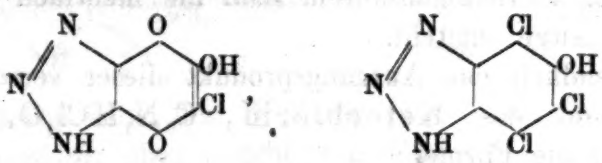


Monocarbonsäure.

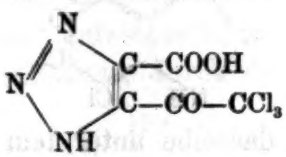
[1]) Die Bezeichnungen $\alpha\,\beta$ und $\beta\,\beta$ sind hier in demselben Sinne gebraucht wie bei den Naphtalinderivaten.

Aus der Monocarbonsäure kann dann leicht durch Abspaltung von CO_2 das schon von Bladin[1]) beschriebene Pyrrodiazol dargestellt werden.

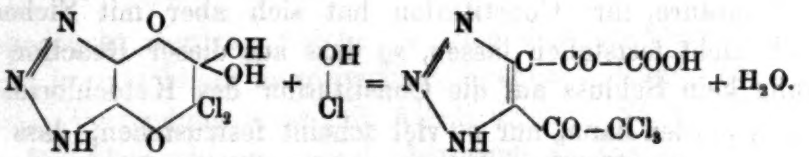
Auch aus dem Chloroxychinon und dem Trichlorphenol des Azimidobenzols



lässt sich durch Einwirkung von Chlorkalk sehr leicht die Säure



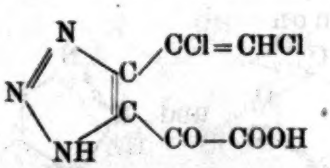
darstellen. Bei dem Chloroxyderivat wird zunächst Addition von Cl.OH stattfinden und dann erst durch ein zweites Molekül die Spaltung eintreten:



Additionsprodukt — Spaltungsprodukt.

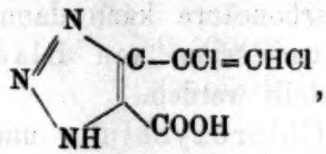
Das Phenolderivat wird dagegen zunächst in das Dichlor-o-chinon übergehen, in welches es auch durch Oxydation mit Salpetersäure verwandelt werden kann.

Auch von Natronlauge wird das Azimido-dichlor-o-chinon unter Aufnahme der Elemente des Wassers gespalten; es findet hier aber im Gegensatz zu dem Verhalten des Dichlor-β-naphtochinons keine neue Ringbildung statt. Das Verhalten der entstehenden Säure spricht dafür, dass ihr die Formel



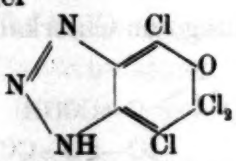
zukommt; sie nimmt leicht 2 Atome Chlor auf und giebt bei der Oxydation mit Chlorkalk eine um CO ärmere Säure:

[1]) Ber. 26, 2736.



während mit übermangansaurem Kali die mehrfach erwähnte Dicarbonsäure entsteht.

Was endlich das Ausgangsprodukt dieser verschiedenen Verbindungen, das Ketochlorid, $C_6N_3HCl_4O$, angeht, welchem wir die Formel



geben, so spaltet sich dasselbe unter dem Einfluss von Natronlauge nach der Gleichung:

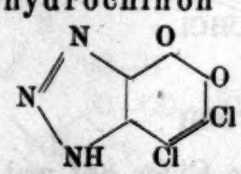
$$C_6N_3HCl_4O + 2H_2O + C_6N_3H_3Cl_2O_3 + 2HCl.$$

Die entstehende Verbindung zeigt das Verhalten einer Carbonsäure, ihre Constitution hat sich aber mit Sicherheit noch nicht feststellen lassen, so dass aus dieser Reaction vorläufig kein Schluss auf die Constitution des Ketochlorids gezogen werden kann, nur so viel scheint festzustehen, dass eine Spaltung des Kohlenstoffringes erfolgt ist (vergl. unten).

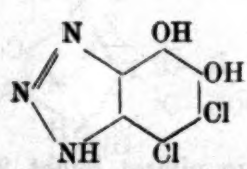
Das Ketochlorid reagirt aber auch mit Wasser und zwar im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_6N_3HCl_4O + 2H_2O = C_6N_3H_4Cl_3O_3 + HCl.$$

Eine Ringspaltung findet bei dieser Reaction aber nicht statt, die Verbindung $C_6N_3H_4Cl_3O_3$ steht zu dem ursprünglichen Derivat, resp. zu dem Dichlor-o-chinon noch in naher Beziehung. Wird sie erhitzt, so tritt Wasser und Salzsäure aus, und es entsteht das o-Chinonderivat; wird sie mit Zinnchlorür behandelt, so bildet sich das zugehörige Dichlor-o-hydrochinon



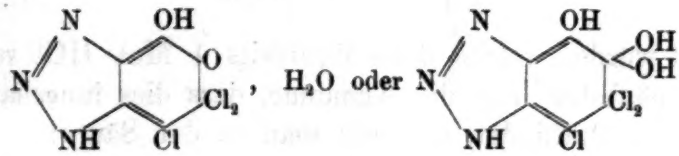
und



.

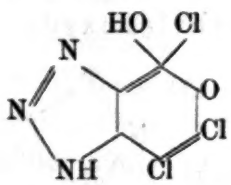
Von Natronlauge wird die Verbindung zersetzt, es entsteht dieselbe Säure, welche auch aus dem Ketochlorid nach der oben gegebenen Gleichung sich bildet.

Aus diesem Verhalten lässt sich ein Schluss auf die Constitution der Verbindung $C_6N_3H_4Cl_3O_3$ ziehen, sie wird durch die Formel:



auszudrücken sein; des Weiteren folgt dann daraus für das Ketochlorid die oben gegebene Auffassung.

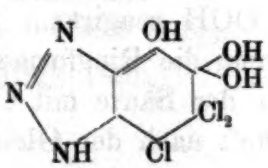
Wäre dagegen das Ketochlorid eine α-β-Verbindung, so müsste die mit Wasser entstehende, durch Erhitzen in o-Chinon übergehende Verbindung durch die Formel:



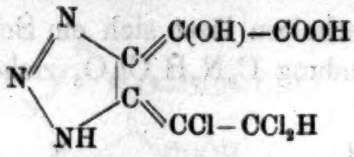
ausgedrückt werden, welche ja auch dem leichteren Uebergang in o-Chinon ausgezeichnet Rechnung trägt, aber eine solche Verbindung muss mit Alkali dieselbe Säure geben wie das Dichlor-chinon (vergl. oben) und da das nicht der Fall ist, so muss man, so wenig wahrscheinlich es auf den ersten Blick erscheint, annehmen, dass in dem Ketochlorid ein β-β-Ketochlorid vorliegt.

Was schliesslich die Säure betrifft, welche durch Einwirkung von Alkali auf die Verbindung $C_6N_3H_4Cl_3O_3$ (aus dem Ketochlorid mit Wasser erhalten) oder auf das Ketochlorid selbst entsteht, so ist, wie schon gesagt, ihre Constitution noch unsicher.

Geht man von der Formel:

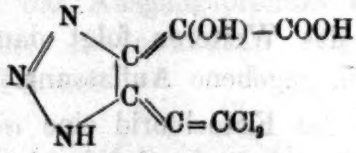


für die Verbindung $C_6H_3H_4Cl_3O_3$ aus, so wird man annehmen müssen, dass die Natronlauge zunächst eine Spaltung des Benzolringes herbeiführt, wodurch die Säure:

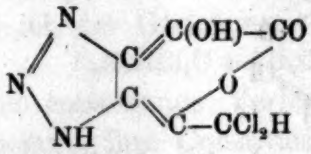


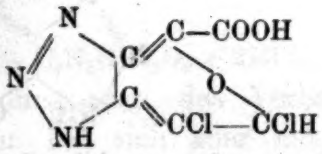
entstehen würde, welche dann ihrerseits 1 Mol. HCl verliert.

Am nächsten liegt die Annahme, dass dies innerhalb der Seitenketten stattfindet, wodurch man zu der Säure:

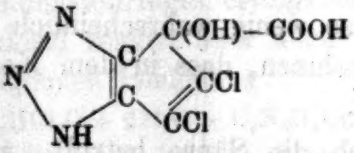


gelangt. Weniger wahrscheinlich ist es, dass der Austritt von HCl in anderer Weise erfolgt, z. B. unter Bildung eines Lactons oder einer Aethylenoxydsäure:





Wahrscheinlicher erscheint schon eine Ringschliessung, welche aber nur bei Verschiebung der Bindungen zu Stande kommen kann:



Bemerkenswerth ist, dass die Säure kein Chlor addirt und keine Acetylverbindung giebt; mit der zuerst gegebenen Formel kann das in Einklang gebracht werden. Die eine Seitenkette dürfte schwerlich Chlor aufnehmen und

$$C=C(OH)-COOH$$

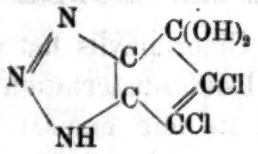
kann als CH—CO—COOH reagiren. Weniger verständlich ist dieses Verhalten, wenn die Ringformel richtig ist.

Bei der Oxydation der Säure mit Chromsäure wird CO_2 frei, die Reaction verläuft nach der Gleichung:

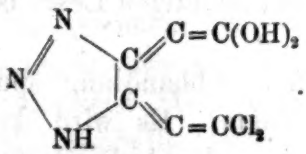
$$C_6N_2H_3Cl_2O_3 + O = C_5N_2H_3Cl_2O_2 + CO_2.$$

Die entstehende Verbindung enthält augenscheinlich kein Carboxyl mehr; in Alkali ist sie allerdings in Folge des Vor-

handenseins von NH noch löslich, nicht aber in Natriumacetat. Ist das Oxydationsprodukt ein Keton, so wird man es bei Annahme der Ringformel durch

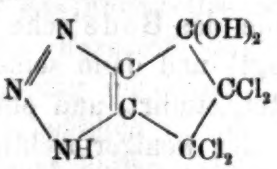


ausdrücken müssen, bei Annahme der zuerst gegebenen Formel dagegen durch



Ob eine solche Verbindung existenzfähig ist, erscheint fraglich, sie dürfte wohl Neigung haben, in eine cyclische Verbindung überzugehen, es würde dann das obige Ringketon entstehen. Ist dieses der Fall, so stehen Säure und Oxydationsprodukt nicht in nahem Zusammenhang, thatsächlich zeigen sie auch gegen Chlor ein verschiedenes Verhalten, während die Säure kein Chlor aufnimmt, addirt das Oxydationsprodukt mit Leichtigkeit 2 At. Chlor.

Diesem Additionsprodukt würde dann die Formel:



zukommen.

Leider ist das Oxydationsprodukt, sowie auch die chlorreichere Verbindung sehr beständig, wir haben sie bis jetzt weder spalten noch sonst verändern können, die gegebenen Formeln dürfen also nicht ohne Weiteres angenommen werden, wenn sie auch Vieles für sich haben.

Marburg, im März 1898.

Zur Chemie des Chlorophylls;

von

L. Marchlewski.

Die Litteratur des Chlorophylls hat wiederum einen neuen Beitrag in Form einer Doctordissertation [1]) des Hrn. G. Bode zu verzeichnen. Ich hätte mir erspart, mich mit derselben öffentlich zu beschäftigen, wenn der Autor es unterlassen hätte, bei der Beschreibung altbekannter Versuche kritische Bemerkungen zu fällen, die dem flüchtigen Leser berechtigt erscheinen könnten.

In der Bode'schen Abhandlung spukt das sogenannte Chlorophyllan von Neuem. Es wird krystallisirt erhalten, genau beschrieben, für ein chemisches Individuum gehalten etc. etc., trotzdem auch sein ehemaliger wärmster Anhänger (A. Tschirch) dasselbe mit Recht längst verlassen hatte. Diesem Vorgehen ist natürlich principiell nichts vorzuwerfen, es konnte ja Hrn. Bode gelungen sein, trotz der vielen früheren Einwände die individuelle Natur des Chlorophyllans zu beweisen und die entgegengesetzten Behauptungen früherer Forscher umzustossen. Dies hat aber Hr. Bode nicht gethan, er hat das Chlorophyllan nach Hoppe-Seyler's Methode dargestellt, obwohl nicht einmal soweit gereinigt, wie dies von Tschirch gethan wurde (das Bode'sche Produkt enthielt noch Xanthophyll beigemengt) und dann seine Umwandlungen, von alten Principien geleitet, studirt, und obwohl seine experimentellen Befunde mehr oder weniger richtig sind und zum Theil mit wohlbegründeten Ansichten harmoniren, sind seine Schlüsse unrichtig und den klaren Einblick, den man heute in die Chlorophyllchemie gewonnen hat, verdunkelnd. Ueberdies führt Hr. Bode neue Begriffe ein, die ein terminologisches Interesse beanspruchen sollen, deren Schaffungsgrund aber vollkommen unbegreiflich und illegitim erscheinen muss. Um für diese letztere Behauptung sofort ein Beispiel zu geben, citire ich Folgendes aus der erwähnten Schrift: „Ich bezeichne diese 5 Bänder (des Chlorophyllans) stets als Chlorophyllbänder, da sie in allen grünen Chlorophyllpräparaten und sogenannten

[1]) Untersuchungen über das Chlorophyll. Kassel 1898. Gebrüder Gotthelft.

Chlorophyllderivaten wiederkehren". Dass eine solche Benutzung des Wortes „Chlorophyllbänder" völlig unhaltbar ist, folgt bereits aus der Thatsache, dass unverändertes Chlorophyll, welches also nur durch neutrale Lösungsmittel der Pflanze entzogen wurde, im sichtbaren Theil des Spectrums nur 3 und im schlimmsten Falle 4 Bänder (falls die Pflanze sehr säurehaltig war) zeigt. Von 5 Chlorophyllbändern im Sinne des Hrn. Bode wird also Niemand, der sich auch nur oberflächlich mit dem Gegenstand beschäftigt hat, reden. Anlässlich seiner Spaltungsversuche des Chlorophyllans mit Säuren, die ihn zur Bestätigung des ziemlich wahrscheinlichen und nützlichen Grundgedankens Hoppe-Seyler's bezüglich der Lecithinnatur des Chlorophylls führen, macht Hr. Bode seine eigenthümlichen Anschauungen über Phyllocyanin und Phylloxanthin bekannt. Der Versuch war in Kürze folgender: Eine ätherische Lösung des Chlorophyllans wurde mit 20procent. Schwefelsäure 14 Tage unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich zwei Schichten gebildet: eine ätherische, goldgelb gefärbte und eine saure grüne. Die Flüssigkeiten wurden getrennt und nach vorhergehendem Reinigen die saure Lösung wie üblich auf Cholin, Phosphorsäure, Glycerin, Magnesium geprüft. Der hierbei erhaltene Baryumniederschlag des Farbstoffes wurde dann mit Aether extrahirt, wobei der Farbstoff angeblich in Lösung ging. Wurde nun diese Lösung mit conc. Salzsäure geschüttelt, so ging der Farbstoff allmählich in die Salzäure über, während der Aether farblos zurückblieb. Hieraus schliesst Hr. Bode: „Das Chlorophyll scheidet sich also nicht in Phyllocyanin und Phylloxanthin, sondern es findet nur eine Bindung des Farbstoffes an die Salzsäure statt." Ich zweifle nicht, dass die Mehrheit dieser Beobachtungen zutreffend ist, da sie eben vorauszusehen waren, nur bedaure ich, dass Hr. Bode nicht in der Lage war, seinen eignen Befund richtig zu interpretiren, indem er weiter behauptet: „Die oben genannte Spaltung [1]) tritt nur ein, wenn man eine ätherische Chlorophyllanlösung

[1]) In Phylloxanthin und Phyllocyanin. Von einer „Spaltung" des Chlorophylls in diese 2 Bestandtheile ist übrigens in der neueren Litteratur niemals mehr die Rede, sondern Phylloxanthin wird als Uebergangsstufe vom Chlorophyll zum Phyllocyanin betrachtet.

mit conc. Salzsäure kurze Zeit behandelt. Es bindet sich dann ein Theil des Chlorophylls an die Salzsäure zum sogenannten Phyllocyanin, während der ungebundene Rest, der je nach der Dauer der Einwirkung grösser oder kleiner ausfallen muss, ein Gemisch mit gelben Farbstoffen als ein neues Derivat, Phylloxanthin, angesehen wurde", und weiter „Phylloxanthin ist also nur ein Gemenge von .... Körpergruppen mit unzersetztem Chlorophyllan, welch letzteres noch leicht durch weitere Behandlung mit Salzsäure entfernt werden kann. Phylloxanthin kann demnach gestrichen werden".

Vom Standpunkte der Erfahrungen, die Schunck und ich gesammelt haben, sind die Bode'schen Beobachtungen wahrscheinlich und sehr leicht zu erklären, und vom „Streichen" des Phylloxanthins kann natürlich keine Rede sein; es ist dies ein sehr gut charakterisirtes Chlorophyllderivat, welches, da es dem Chlorophyll noch am nächsten steht, für die Aufklärung der Constitution des Chlorophylls von grossem Nutzen sein dürfte. Die Erklärung ist die folgende (sie bezieht sich allerdings nur auf das „Rohchlorophyll" oder unverändertes Chlorophyll, das Chlorophyllan mag unter Umständen gar kein Phylloxanthin mehr enthalten; es ist eben ein Gemisch von sehr wechselnden Mengen von Phylloxanthin und Phyllocyanin). Wird eine ätherische Chlorophylllösung mit conc. Salzsäure geschüttelt, so wird das Chlorophyll in Phylloxanthin und dieses in Phyllocyanin gespalten. Das Phyllocyanin wird im Grade, wie es Dank einem wahrscheinlich hydrolytischen Process, welcher gemäss den Gesetzen der chemischen Kinetik Zeit erfordert, gebildet wird, löst sich in Salzsäure, da es eine Base ist, während das neutrale Phylloxanthin im Aether zurückbleibt; die Zersetzung des Phylloxanthins hört jedoch keineswegs auf, so lange Salzsäure zugegen ist, und nach „14tägiger Einwirkung" ist sicherlich alles Phylloxanthin unter Bildung von Phyllocyanin zersetzt, daher resultirt eine ätherische Lösung, die, falls das angewandte Rohchlorophyll nicht nach Kraus's Methode gereinigt war, sämmtliches Xanthophyll aber keine Chlorophyllderivate mehr enthält.

Diese selbstverständliche Erklärung folgt aus der von Schunck und mir gefundenen Thatsache, dass Phylloxanthin durch Salzsäure in Phyllocyanin umgewandelt wird. Hr. Bode

glaubt jedoch an eine solche Umwandlung und die Existenz des Phylloxanthins nicht. Für ihn ist der Unterschied zwischen Phylloxanthin und Phyllocyanin nur eine zu vernachlässigende Bagatelle, da sich dieselben nur durch ein einziges Band unterscheiden und die Eigenschaften sonst vollkommen übereinstimmen sollen. Gegen solche Argumentirung zu fechten, wäre natürlich vollständig gegenstandslos; ich möchte Hrn. Bode jedoch empfehlen, die einschlägige Litteratur genauer zu studiren und die diesbezüglichen Experimente zu wiederholen, der Unterschied zwischen Phylloxanthin und Phyllocyanin wird ihm dann weniger geheimnissvoll erscheinen.

Die ausserordentlichen Ansichten des Hrn. Bode bezüglich der Natur des Phyllocyanins, dessen Umwandelbarkeit in Alkachlorophyll und die Natur des letzteren sind verblüffend. Hierzu irgend etwas zu sagen, unternehme ich nicht. Eins scheint mir jedoch zu meinem Bedauern sicher: der populär verfasste Artikel über die Chemie des Chlorophylls [1]), der auch für Nichtchemiker bestimmt war, — war noch nicht populär genug. Hrn. Bode hat er wenigstens zum Verständniss der jetzigen Lage der Chlorophyllchemie nicht verholfen. Aehnlich hat Hr. Bode Schunck's Angaben über die Doppelverbindungen des Phyllocyanins nicht verstanden, und dieselben hier populär auseinanderzusetzen, ist nicht der Platz.

Auf die verschiedenen anderen ungeheuerlichen Behauptungen des Hrn. Bode, die auf vollständig unrichtige Experimente gestützt sind, einzugehen, gestattet mir der Raum nicht. Eine Widerlegung ist aber auch nicht nothwendig, diese Behauptungen reden eben für sich selbst. Eigenthümlich ist auch Hrn. Bode's unscrupulöse Behandlung des Wortes Chlorophyll; einmal spricht er von „dem grünen Farbstoff, dem Chlorophyll" und dann kommt die Ueberraschung: „das allerdings noch nicht isolirte, reine Chlorophyll zeigt wahrscheinlich eine braune Farbe", und „Chlorophyll nenne ich den hypothetischen, grünen Farbstoff, welcher .... in salzartiger Verbindung an das Lecithin angelagert ist". Ein solches Gewirr von Vorstellungen findet man nicht einmal in der ältesten Chlorophylllitteratur. Dem ist umsomehr zu verwundern, als Hr. Bode sich bewusst ist, dass die Nomenclatur auf dem Gebiete der Chlorophyllforschung nichts weniger als einheitlich war. Anstatt nun die Vorschläge früherer Autoren zu acceptiren, d. h. mit dem Worte Chlorophyll den

[1]) Naturwissenschaftliche Rundschau, 1895. Nr. 11, 12 u. 17.

grünen Körper, der aus grünen Pflanzen durch organische, neutrale Lösungsmittel entzogen werden kann, welcher also in reinem Zustande noch nicht isolirt werden konnte, zu bezeichnen, bedient sich Hr. Bode, anlässlich einer von Fehlern strotzenden Abhandlung, ohne gewichtige Gründe anzuführen, neuer Bezeichnungen, die consequent anzuwenden er selbst nicht in der Lage ist. In dieser Art wird der Chlorophyllchemie nicht gedient.

Manchester, März 1898.

Ueber das Verhalten von Benzaldehyd gegen Phenol;

von

Arthur Michael.

Wie vor mehreren Jahren[1]) mitgetheilt wurde, ist die von v. Baeyer[2]) entdeckte Reaction von Aldehyden mit mehrwerthigen Phenolen durch Spuren einer Mineralsäure veranlasst, und bei der Anwendung von Acet- und Benzaldehyd condensiren sich unter dieser Bedingung gleichviel Moleküle von Aldehyd und Phenol. Durch die weitere Einwirkung der Säure gehen diese amorphen Körper in isomere, krystallinische Verbindungen über. Das angegebene Verhältniss von Aldehyd zu Phenol hat mehrfach Widerspruch erfahren. Zunächst hat Claisen[3]), in Analogie mit seinen, unter andersartigen Bedingungen angestellten Versuchen, schliessen wollen, dass die Körper durch Condensation von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Phenol entstehen, aber die angeführten Gründe für diese Ansicht erwiesen sich nicht als stichhaltig.[4]) Dann ist von Russanow[5]) das Studium der Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenol weiter verfolgt worden, und durch Anwendung von verhältnissmässig viel Schwefelsäure gelang es ihm, Dihydroxytriphenylmethan darzustellen. Ohne meine Versuche mit wenig Säure zu wiederholen, glaubte Russanow den Schluss ziehen zu dürfen, dass ich mit einem unreinen Körper gearbeitet habe, sowie dass Benzaldehyd und Phenol nur das Triphenylderivat zu liefern vermögen; und nicht allein für den Körper aus Phenol, sondern für die sämmtlichen, zum Theil krystallinischen Verbindungen stellte er die von mir ermittelten Reactionsgleichungen in Abrede.

Den Versuch von Russanow habe ich wiederholt, und anstatt ein schmieriges Rohprodukt zu erhalten, bildete sich stets, bei guter Abkühlung, ein Körper, der durch Umkrystal-

---

[1]) Am. Chem. J. 5, 338, 349; 9, 130; Ber. 19, 1388.
[2]) Ber. 5, 280.
[3]) Ann. Chem. 237, 263.
[4]) Ber. 20, 1572. [5]) Das. 22, 1943.

lisiren aus Alkohol leicht rein gewonnen wurde. Um sicher zu beweisen, dass es sich um ein Triphenylderivat handelt, wurde der Körper innig mit Zinkstaub vermischt, und das Gemenge in kleinen Portionen im Wasserstoffstrome destillirt. Das gewonnene gelbbraune Oel erstarrte zum grössten Theil nach kurzer Zeit, und der gereinigte feste Körper erwies sich als Triphenylmethan. Als Nebenprodukte bilden sich, in geringer Menge, bei 142° schmelzende Nadeln und etwas Oel. Es wurde nun Benzaldehyd und Phenol nach meiner früheren Vorschrift [1]) verarbeitet, und der erhaltene amorphe Körper konnte wie früher in keiner Weise in krystallinischen Zustand gebracht werden. Auch gelang es nicht, den Russanow'schen Körper aus dem Produkte zu isoliren, trotzdem dass wenn man etwas von diesem Körper hinzufügt, man denselben leicht mittelst Eisessig oder Alkohol von dem amorphen Produkt trennen kann. Aus diesem Versuch, wie übrigens Russanow aus der Lectüre meiner Angabe hätte erkennen sollen, geht hervor, dass es sich um zwei völlig verschiedene Verbindungen handelt; da ich aber die Vermuthung bekräftigen wollte, dass es sich bei dieser Reaction zunächst um Hydroxybenzhydrolbildung handelt, wurde der früher angestellte Versuch der Zinkstaubdestillation im grösserèn Maassstabe ausgeführt. Das erhaltene gelbe Oel destillirt unter 22 Mm. Druck zum grössten Theil zwischen 144°—164°, und durch Fractionirung dieser Portion unter gewöhnlichem Druck wurde ein constant bei 259°—260° siedendes Oel gewonnen, das, trotz dem gleichen Siedepunkt, keine befriedigende Analyse für Diphenylmethan lieferte. Beim längeren Stehen wurde das Oel fast fest, und die nach dem Abpressen gewonnenen Krystalle besassen sämmtliche Eigenschaften des Diphenylmethans, dessen Bildung auch durch eine Analyse bestätigt wurde. Es ist also durch diesen Versuch sicher gestellt, dass bei Gegenwart einer geringen Menge Säure kein Triphenylderivat entsteht, und dass der Verdacht von Russanow gegen meine Versuche grundlos war.

Die erste Phase der Aldehyd-Phenolreaction ist höchst wahrscheinlich die Bildung eines secundären Carbinols durch Aldolisirung, und die Leichtigkeit der Einwirkung hängt offenbar von der Reactionsfähigkeit des angewandten Phenols ab. Bei den mehrwerthigen Phenolen bedarf es nur einer Spur der Mineralsäure, um die Reaction zu veranlassen, eine Thatsache, die im Einklang mit der Erleichterung jeder Addition zu Carbonyl durch Anwesenheit geringer Mengen solcher Säuren steht. Der weitere Verlauf der Reaction hängt einerseits von der Natur des gebildeten secundären Carbinols und andererseits von der Anwesenheit von einem Wasserentzieher

[1]) Am. Chem. J. 9, 130.

und der Natur des noch vorhandenen Phenols ab. Bei der Anwendung von Acet- und Benzaldehyd mit mehrwerthigen Phenolen sind die entstehenden Hydroxy-carbinole so leicht unter Wasserabspaltung zersetzlich, dass sie sich sofort condensiren, wodurch die äquimolekulare Reaction bedingt wird. Aldolisirt man aber Benzaldehyd mit einem weniger reactionsfähigen Phenol wie Phenol selbst, so richtet sich die Reaction nach der vorhandenen Menge der Mineralsäure. Bei der Anwendung von wenig Säure findet nur der Zerfall des Carbinols statt, bei grösserem Verhältniss von Säure geht eine Condensation mit einem zweiten Molekül Phenol unter Bildung von Dihydroxytriphenylmethan vor sich. Es wäre ein Irrthum, aus diesen Versuchen zu schliessen, dass Benzaldehyd mit jedem einwerthigen Phenol ein analoges Verhalten zeigen würde, denn mit dem weniger reactionsfähigen β-Naphtol gelang es mir nicht, durch geringe Mengen Salzsäure zu alkoholischer Lösung überhaupt eine Aldolisirung zu bewirken, und bei der Anwendung einer hinreichenden Menge von Säure — es war immerhin eine verdünnte Säure vorhanden, da nur 15 Tropfen conc. Salzsäure zu einer Lösung von 11 Grm. Benzaldehyd und 15 Grm. β-Naphtol in 20 Grm. absolutem Alkohol zugefügt wurden — bildet sich lediglich das Benzal-β-dinaphtyloxyd von Claisen.[1]) Wendet man Formaldehyd und Phenol an, so sollte sich zunächst o-Hydroxybenzylalkohol bilden[2]), welches gegen Säuren beständiger als Hydroxybenzhydrol ist, und es geht die weitere Reaction daher durch Condensation mit einem zweiten Molekül von Phenol, unter Bildung von Dihydroxydiphenylmethan, vor sich.[3])

Vor Kurzem hat Kahl[4]) das Verhalten von Aldehyden gegen Phenole wieder untersucht, und in seiner Mittheilung wird angegeben, dass meine Arbeiten mit dazu beigetragen, vorauszusehen, „dass sich Formaldehyd mit Phenolen stets im Verhältniss von einem zu zwei Molekülen verbindet". Angesichts der Thatsache, dass ich keine Versuche mit Formaldehyd angestellt habe, und dass bei den von mir angewandten Aldehyden stets das äquimolekulare Verhältniss sich herausstellte, ist diese Behauptung nicht zutreffend. Auch die weitere Angabe, dass Acet- und Benzaldehyd mit einwerthigen Phenolen nur im Verhältniss von einem zu zwei Molekülen zusammentreten, lässt sich nicht aufrecht erhalten.

Tufts College, U. S. A.

---

[1]) Ann. Chem. 237, 265.
[2]) Ber. 27, 2411; dies. Journ. [2] 50, 225.
[3]) Ber. 25, 947, Es ist meine Absicht, das Verhalten von Hydroxybenzhydrolen gegen Mineralsäuren und Phenole näher zu studiren.
[4]) Das. 31, 143.

Ueber die Molekularassociation flüssiger Körper;

von

W. Vaubel.

Vor einiger Zeit hat J. Traube[1]) eine Zusammenstellung von allen den Methoden gegeben, welche zur Bestimmung der Molekulargrösse homogener Flüssigkeiten dienen. Von den dort erwähnten Bestimmungsarten sind wohl am brauchbarsten die capillarimetrische Methode von Eötvös, Schiff, Ramsay und Shields, die thermische Methode, die auf der Trouton'schen Regel $\frac{m\varrho}{T}$ = const. beruht, wo $m\varrho$ die molekulare Verdampfungstemperatur und T die absolute Siedetemperatur bedeuten. Es folgt die osmotische Methode, die von van't Hoff begründet wurde. Beckmann, Fuchs und Gernhardt stellten hierfür folgende Gleichung

$$\frac{n}{m}\frac{T_1 - T}{p} = 0{,}00096\ T$$

auf, wo T und T_1 die absoluten Siedetemperaturen von Lösung und Lösungsmittel, n das Molekulargewicht des gelösten Stoffes und p der Procentgehalt ist. Die Constante (0,00096) ist für associirte Stoffe meist kleiner, grösser nur dann, wenn, wie bei Ameisensäure und Essigsäure, die Molekularcomplexe unzersetzt in Dampfform übergehen. Als weitaus einfachste und zuverlässigste bezeichnet J. Traube die von ihm begründete molekularvolumetrische Methode, bei der eine einzige Bestimmung des spec. Gew. zur Bestimmung des Associationsfactors genügt.

Eine andere Art der Methode zur Bestimmung der Association aus der Verdampfungswärme lässt sich mittelst der von mir für die Dissociationswärme der Elementarmoleküle berechneten Verhältnisszahlen[2]) aufbauen. Bei den Elementarmolekülen kommen gleichartige Bestandtheile zur Trennung. Dasselbe ist aber auch für die associirten Moleküle von zusammengesetzten Körpern der Fall.

---

[1]) Ber. 30, 265.

[2]) Dies. Journ. [2] 55, 542.

Die zur Trennung von Cu_2, Hg_2 und J_2 berechneten Zahlen stehen, wie ich schon früher berichtete, im Verhältniss der Atomgewichte:

$$Cu_2 : Hg_2 : J_2 = 63 : 200 : 127 = 72 : 228 : 142{,}5.$$

Die Zahlen für Cu_2 und Hg_2 waren aus den Differenzen der Bildungswärmen der Oxydverbindungen berechnet worden.

$$\begin{aligned} 2\,Cu_2 + O_2 &= 2\,Cu_2O + 816\ k \\ Cu_2 + O_2 &= 2\,CuO + 744\ k \\ \hline & \quad 72\ k \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2\,Hg_2 + O_2 &= 2\,Hg_2O + 640\ k \\ Hg_2 + O_2 &= 2\,HgO + 412\ k \\ \hline & \quad 228\ k. \end{aligned}$$

Die Zahl für die Dissociationswärme für J_2 war dagegen von **Boltzmann**[1]) berechnet worden. Eine gleiche Verhältnisszahl ergiebt sich für die Dissociationswärme von N_2O_4, so dass wir also folgende Werthe haben:

$$Cu_2 : Hg_2 : J_2 : N_2O_4 = 63 : 200 : 127 : 46 = 72 : 228 : 142{,}5 : 52{,}5 : 142{,}5 : 127 = 1{,}122.$$

Diese vorzügliche Uebereinstimmung lässt wohl den weiteren Schluss zu, dass bei sämmtlichen associirten Körpern die Dissociationswärme im directen Verhältnisse zum Molekulargewicht steht. Dies müsste sich aber dann speciell in der Verdampfungswärme offenbaren.

Die Verdampfungswärme setzt sich aus zwei Factoren zusammen. Einmal kommt die Arbeit in Betracht, welche zur Ueberwindung des Atmosphärendrucks geleistet werden muss, wenn der betreffende Körper in Dampfform übergeht. Der andere Theil der Verdampfungswärme dient zur Zerlegung der complexen Moleküle.

Der für die eigentliche Verdampfung zu verwendende Betrag lässt sich leicht bestimmen.[2]) „Die Arbeit bei der Ausdehnung eines Körpers ist nämlich gegeben durch das Produkt $p \triangle v$, wo p der Druck und $\triangle v$ die Zunahme des Volums ist. Für eine Gasmenge, welche einem Grammmolekülgewicht entspricht, ist der Werth des Produkts für die Volumzunahme von 0° auf 1° oder die Grösse $\alpha p_0 v_0 = 84688$ Grm.-Cm. in Gewichtsmaass oder zwei Calorien in Wärmemaass. Da

[1]) Wied. Ann. **246**, 233 u. 253; **254**, 509.
[2]) Ostwald, **1**, 346.

nun in der bekannten Gasgleichung $pv = RT$ die Grösse $R = \alpha p_0 v_0$ ist, so folgt, dass in Wärmemaass $pv = 2T$ cal. zu setzen ist. Das Produkt pv stellt die gesammte äussere Arbeit dar, welche verrichtet wird, wenn ein Gas aus flüssigen oder festen Stoffen, deren Volumen gegen das des Gases verschwindend klein ist, entsteht. Es ist von dem Drucke unabhängig, da nach dem Boyle'schen Gesetze das Produkt pv bei gegebener Temperatur constant ist, und wächst, wie aus der Formel $pv = 2T$ ersichtlich, proportional der absoluten Temperatur."

„Nun ergiebt sich die Wärmemenge, welche ein Molekulargewicht oder 18 Grm. Wasser verbrauchen, wenn sie bei 100° aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen übergehen, gleich 9650 cal. Die entsprechende äussere Arbeit $2T$ beträgt aber, da der Siedepunkt des Wassers in absoluter Zählung bei $273 + 100 = 373°$ liegt, nur 746 cal., also nur einen kleinen Bruchtheil davon. Daraus geht hervor, dass ausser der äusseren Arbeit bei der Verdampfung der Flüssigkeiten eine sehr bedeutende innere Arbeit zu leisten ist."

Diese innere Arbeit kann aber, da die Cohäsion der flüssigen Körper eine sehr geringe ist, nur darin bestehen, dass bei der Verdampfung Molekularcomplexe zerlegt werden. Es entsteht nun die Frage, wird diese Zerlegung erst bei der Verdampfung selbst vor sich gehen, oder findet schon bei niederer Temperatur eine mit Erhöhung der Temperatur zunehmende, theilweise Dissociation der Molekularassociationen statt. Wir haben Ursache zu der Annahme, dass dies letztere thatsächlich der Fall ist. Boltzmann[1]) hat auf Grund der Molekulartheorie eine Rechnung ausgeführt, wonach etwa die Hälfte der Wärme, welche den festen Körpern zugeführt wird, innere Arbeit leistet. Nach der Annahme von Clausius folgt die wahre specifische Wärme, d. i. diejenige Wärmemenge, welche nur zur Temperaturerhöhung und nicht zur inneren oder äusseren Arbeit verbraucht wird, dem Gesetze von Dulong und Petit und ist von dem Aggregat- und Verbindungszustand unabhängig.

Hiernach liesse sich also mit Hülfe des Dulong-Petit'schen

[1]) Wien. Acad. 63, II. 1823.

Gesetzes berechnen, wie gross die Wärmemenge ist, welche bei Erhöhung der Temperatur zur Zerlegung von Molekülcomplexen verwendet wird. Nehmen wir auch hier wieder das Wasser zum Beispiel. Die specifische Wärme desselben ist gleich 1, die Molekularwärme beträgt daher 18. Es müssten also bei dem flüssigen Wasser ca. $^2/_3$ der zugeführten Wärme zu innerer Art verwendet werden. Für die Temperaturerhöhung von 1° aut 100° wird der gesammte für innere Arbeit zu verwendende Betrag gleich 100 . 11,4 = 1140 Grm. cal. oder gleich 11,4 mittleren Cal. Fügen wir dies zu der reducirten Zahl 89,02 hinzu, so erhalten wir 100,42, welcher Werth späterhin näher besprochen werden soll.

Der neue Weg, den wir zur Bestimmung des Associationsfactors von flüssigen Körpern einschlagen, ist also darauf gegründet, dass wir die zur Trennung gleichartiger Bestandtheile zu berechnenden Werthe — was nach der vorher angeführten Weise geschieht, — mit der eigentlichen Verdampfungswärme in Connex setzen. Die Grösse der Molekularassociation lässt sich also leicht in der Weise bestimmen, dass wir mit der im directen Verhältniss zum Atom- oder Molekulargewicht stehenden Zerlegungswärme in die eigentliche Verdampfungswärme dividiren. Die so erhaltene Zahl giebt uns an, wie viel Moleküle, bez. Atome von einem anderen getrennt worden sind beim Uebergang in den Dampfzustand. Wir erhalten also die eigentliche Grösse der durchschnittlichen Anzahl der Moleküle, indem wir zu dem betreffenden Quotienten eines hinzufügen.

Ehe wir nun zu den praktischen Ergebnissen unserer Theorie übergehen, wollen wir die Frage behandeln, ob die Schmelzwärme unter denselben Gesichtspunkten etwa zur Bestimmung der Molekulargrösse fester Körper verwendbar ist. Bei den festen Körpern spielt offenbar die Cohäsionskraft eine sehr grosse Rolle, während dies bei den Flüssigkeiten ein zu vernachlässigender Factor ist. Cohäsion und Affinität sind beide Kräfte, die nur auf kleine Entfernungen wirken, wobei unter Affinität auch die zwischen den einzelnen Molekülen der Molekülcomplexe wirkende Kraft zu verstehen ist. Wie gross der für Ueberwindung der Cohäsionskraft oder für molekulare Dissociation zu verwendende Betrag der Arbeitsleistung ist, lässt sich jedoch zunächst wohl kaum

entscheiden, und kann somit die Frage nach der Molekulargrösse fester Körper von unserem Gesichtspunkte aus vorerst nicht gelöst werden.

Die aus meiner Theorie sich ergebenden Werthe sind nun in der Weise geordnet, dass zunächst die Elemente, dann die anorganischen Verbindungen und hierauf die organischen Körper besprochen werden.

Die Eintheilungen der Tabellen ergeben sich aus den Ueberschriften. In der siebenten Reihe befindet sich die Grösse, welche man bei Multiplication des Molekulargewichts mit der aus den vorher angegebenen Werthen für Cu, Hg, J und NO_2 berechneten Zahl 1,122 erhält. Die achte Reihe enthält den Quotient aus VI / VII, die neunte endlich giebt den durchschnittlichen Gehalt der betreffenden Moleküle an Atomen und zwar, wie schon vorher erwähnt wurde, für den flüssigen Zustand in der Nähe des Siedepunktes. Hinsichtlich der in der vierten Reihe angeführten molekularen Verdampfungswärmen ist noch zu bemerken, dass alle mit (Tr.) bezeichneten Zahlen nach der Trouton'schen Regel berechnet worden sind und zwar nach der Gleichung $MVW = 0{,}225\ T$. Der Factor 0,225 wurde aus der molekularen Verdampfungswärme des Broms berechnet. In Betreff der für Phosphor, Arsen und Antimon angeführten Zahlen möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass bei diesen vielleicht der Factor 0,225 zu niedrig angenommen wurde, da sich derselbe z. B. für das achtatomige Gasmolekül des Schwefels zu 1,280 berechnet. Berücksichtigt man noch die für das einatomige Quecksilbermolekül geltende Zahl 0,17, so liegt anscheinend eine mit Erhöhung der Atomzahl stattfindende Zunahme des betreffenden Factors vor. Man könnte aus den vorliegenden Daten folgende Regel ableiten:

Für ein einatomiges Gasmolekül gilt die Gleichung:

$$a + \frac{a}{10} = 0{,}17 + 0{,}017 = 0{,}187$$ Gefunden: 0,17 (Hg).

Für ein zweiatomiges Gasmolekül:

$$a + \frac{4a}{10} = 0{,}17 + 0{,}068 = 0{,}238$$ Gefunden: 0,225 (Br).

Für ein achtatomiges Gasmolekül:

$$a + \frac{64a}{10} = 0{,}17 + 64 \,.\, 0{,}017 = 1{,}258$$ Gefunden: 1,28 (S).

Zunächst ist die Frage über die allgemeine Gültigkeit dieser Regel noch eine offene. Deshalb wurde für die vieratomigen Gasmoleküle von P, As und eventuell auch Sb vorerst der Factor 0,225 als der richtigere angenommen. Das Gleiche gilt für einatomigen Gasmoleküle der Metalle. Für Ameisensäure und Essigsäure, die als complexe Moleküle in den Dampfzustand übergehen, werden ebenfalls kleinere Werthe (0,12.0,13) erhalten.

Wie die Tabelle zeigt, ergeben sich für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff die Werthe 3,8; 2,43; 2,52 für die betreffenden Flüssigkeitsmoleküle beim Siedepunkt. Besonders auffallend ist der für Wasserstoff gefundene Werth 3,8. Für die Richtigkeit der betreffenden Zahlen kann ich zunächst nicht einstehen, da einmal die Allgemeingültigkeit der Trouton'sche Regel noch nicht sicher erwiesen ist, vielmehr dieselbe, wie ich vorhin zeigte, wahrscheinlich modificirt werden muss, dann aber gerade bei diesen Elementen eher Ausnahmen zu erwarten sind als bei anderen.

Vielleicht ist eine kurze Betrachtung wenn auch von rein hypothetischem Charakter über das Molekül des „flüssigen", bezw. festen Kohlenstoffs von Interesse. Nach der Trouton'schen Regel berechnet sich unter der Annahme von 2000° als Siedepunkt:

$$MVW = 2273 . 0{,}225 = \text{ca. } 511\ K.$$

Setzen wir weiter voraus, das Molekül des gasförmigen Kohlenstoffs sei einatomig, so ergiebt sich für das Molekül des „flüssigen" Kohlenstoffs die Zahl 39. Immerhin bestätigt dieses Resultat die auch durch andere Gründe gestützte Annahme von der beträchtlichen Molekulargrösse dieses Elementes in festem oder eventuell flüssigem Zustande.

Aehnliches gilt für Bor und Silicium.

Für das Chlor wurde durch die Bestimmungen der Dampfdichte durch E. Ludwig[1]), V. Meyer[2]), J. M. Crafts[3]) und wiederum V. Meyer[4]) von 200° ab für das Gasmolekül die Formel Cl_2 gefunden; bei den höchsten Temperaturen scheinen

---

[1]) Ber. 1, 232. [2]) Das. 12, 1428.
[3]) Compt. rend. 90, 183.
[4]) Ber. 13, 400, 1721. Pyroch. Unters. 46 u. 54.

A) Elemente.

I. Formel für Dampfzustand	II. Molekulargewicht	III. Siedepunkt	IV. Molekulare Verdampfungswärme	V. Abzug für äussere Arbeit	VI. Restbetrag für innere Arbeit	VII. Molekulargewicht × 1,122	VIII. Quotient aus VI/VII	IX. Durchschnittliche Anzahl der Atome
H_2	2	−243,5°	6,75 (Tr.)	0,6	6,15	2,24	2,8	3,8
O_2	32	ca. −200°	16,43 (Tr.)	1,46	14,97	35,90	0,43	2,43
N_2	28	−193°	18,00 (Tr.)	1,60	16,40	31,42	0,52	2,52
Cl_2	71	− 33,6°	54,00 (Tr.)	4,78	49,22	79,66	0,62	2,62
Br_2	160	60°	72,96	6,66	66,3	179,52	0,37	2,37
J_2	254	über 200°	61,21	11,56	49,75	285	0,19	2,19
S_8	256	448°	926,72	14,40	912,32	287,32	3,18	11,18
P_4	125	287°	64,58 (Tr.)	11,20	53,38	140,25	0,38	4,38
As_4	300	ca. 564°	188,3 (Tr.)	16,74	161,56	336,60	0,48	4,48
Sb_4	480	ca. 1437°	384,7 (Tr.)	34,20	350,50	538,56	0,65	4,65
Na	23	ca. 861°	254,2 (Tr.)	22,68	231,52	25,81	8,96	9,96
Hg	200	357°	124	12,60	111,4	224,4	0,496	1,496
Zn	65	929,6°	270,6 (Tr.)	24,10	246,50	72,93	3,35	4,35
Mg	24	1100°	308,9 (Tr.)	27,46	281,44	26,93	10,45	11,45
Pb	206,5	ca. 1450°	387,7 (Tr.)	34,46	353,24	231,69	1,52	2,52
Sn	117,5	ca. 1450°	387,7 (Tr.)	34,46	353,24	131,84	2,68	3,68
Bi	208	ca. 1700°	443,9 (Tr.)	39,46	404,43	233,38	1,73	2,73

sich allmählich einatomige Moleküle zu bilden. Bei niederer Temperatur wird die Dichte in Folge der Abweichungen des Chlors von den Gasgesetzen stetig grösser. Die von mir für das flüssige Chlor berechnete Molekulargrösse $Cl_{2,62}$ dürfte mit den bis jetzt bekannten Thatsachen, wozu auch die Analogie mit Brom und Jod zu rechnen ist, in guter Uebereinstimmung sein.

Für Brom hat H. Jahn[1]) die Dampfdichte bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

Temp.	102,6°	131,9°	175,6°	210,3°	227,9°.
Luft = 1	5,728	5,640	5,604	5,546	5,524.
Sauerstoff = 32	165,7	163,2	162,2	160,5	159,7.

Da das doppelte Atomgewicht für das Brom 159,93 beträgt, so spricht diese Bestimmung dafür, dass wie event. beim Chlor bei der niederen Temperatur noch einige Moleküle von mehr als 2 Atomen vorhanden sind. Bei höherer Temperatur sinkt diese Zahl, erreicht bei 227,9° den für Br_2 stimmenden Werth und fällt nach Versuchen von V. Meyer und H. Züblin[2]) sowie V. Meyer uud C. Langer[3]) bis auf 100,7 bei Weissgluth (1400°—1500°).

Nach den Bestimmungen von Aston und Ramsay[4]) aus der molekularen Oberflächenenergie ergab sich für das Brom bis zu 46° das Molekulargewicht zu 202,8 statt 160, also $Br_{2,231}$, während die nach meiner Theorie für die Siedetemperatur berechnete Zahl in naher Uebereinstimmung damit $Br_{2,37}$ ergiebt.

Für das Jod wurde nach den Bestimmungen der Dampfdichte von V. Meyer[5]), Crafts und V. Meyer[6]) beobachtet, dass das Molekül bei niederer Temperatur aus 2 Atomen besteht, bei höherer aber (von 700° an), sowie bei Verminderung des Drucks[7]) in einatomige Moleküle übergeht, so dass bei ca. 1400° nur einatomige Moleküle bestehen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen des Jods in Lösung

---

[1]) Wien. Mon. 1882. 176.
[2]) Ber. **13**, 405. 1880.
[3]) Das. S. 394. 1880.
[4]) Chem. News **69**, 57—58.
[5]) Pyroch. Untersuchung. 24.
[6]) Ber. **13**, 851. 1880; Compt. rend. **92**, 39. 1881.
[7]) Troost u. Deville.

durch Messung des Gefrierpunktes und der Dampfspannung hatten zu verschiedenen Werthen geführt. Aus den Beobachtungen von Paternò und Nasini, von Loeb und von Gauthier und Charpy schien hervorzugehen, dass die Molekulargrösse des Jods in den verschieden gefärbten Lösungen thatsächlich in den Grenzen J_4—J_2 schwankt, während die Untersuchungen von Beckmann, Hertz und Nernst für die Constanz der Molekulargrösse J_2 sprechen. Diese Untersuchungen wurden von G. Krüss und E. Thiele[1]) mit grosser Sorgfalt sowohl nach der Siedepunkts- als auch der Gefrierpunktsbestimmungsmethode wiederholt, indem sie als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aether, Alkohol und Eisessig wählten und die Versuche bis zu den möglichst starken Concentrationen fortsetzten. Im Allgemeinen wurden stets Werthe erhalten, die für J_2 sprachen. Eisessiglösungen zeigten Abweichungen, dieselben erklären sich jedoch aus der geringen Löslichkeit des Jods in diesem Lösungsmittel. In Benzollösung wurden bei stärkerer Concentration mittelst der Gefriermethode Werthe gefunden, die annähernd J_3 entsprachen; dasselbe hatten Paternò und Nasini beobachtet, was wahrscheinlich nicht auf dem Vorhandensein grösserer Molekülcomplexe, sondern auf der Bildung „fester Lösung" beruht. Auch wurden nach der Siedemethode Werthe gefunden, die für J_2 sprechen. Nach weiteren Untersuchungen und Betrachtungen über die Beziehungen zwischen den Farben der Jodlösungen und dem Brechungsvermögen des Lösungsmittels, der Farbenänderung der Jodlösungen durch Aenderung der Temperatur sowie über das Verhalten von Molekularverbindungen im Allgemeinen in Bezug auf den Gefrierpunkt und Siedepunkt ihrer Lösungen kommen Krüss und Thiele zu dem Schlusse, dass die violetten Lösungen nur Moleküle J_2 enthalten, die braunen aber complicirtere $(J_2)_2$. Ein solcher Molekülcomplex wird nach dem Verfahren der Gefrier- und der Siedemethode einen Werth ergeben, welcher dem einfachen Molekül entspricht, während er combinirt auf die Farbe der Lösung wirkt. Beispiele hierfür sind noch die Pikrinsäureverbindungen, welche bezüglich des osmotischen Drucks sich

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 7, 52—81. 1894. (Siehe auch Literatur.)

in Lösung wie getrennte Moleküle verhalten, bezüglich der Absorptionsspectren aber wie mindestens zum Theil ungetrennte Complexe. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der von Behrend entdeckten Doppelverbindung von Nitrobenzylisobenzaldoxim und Benzylisonitrobenzaldoxim sowie bei conc. Jodkadmiumlösungen, welche nach Hittorf grössere Molekularcomplexe dieses Salzes enthalten, bei Gefrierpunktsbestimmungen jedoch Werthe für CdJ_2 ergeben. Die Auffassung von J_2-Complexen wird noch gestützt durch die Beobachtung, dass in den Jodadditionsprodukten der Jodide quaternäre Basen stets Moleküle J_2 und nie einfache Atome oder Moleküle mit einer ungraden Zahl von Jodatomen als Componenten enthalten sind.

Wie die Tabelle zeigt, ergiebt sich aus meinen Berechnungen als Associationsfactor beim Siedepunkt die Zahl 2,19, was mit den vorher erwähnten Ausführungen nicht in Widerspruch steht.

Für den Schwefel sind im Gaszustande nach Untersuchungen von Dumas[1]), von Mitscherlich[2]), von Bineau, von Deville und Troost, V. Meyer[3]), H. Biltz[4]) und H. Biltz und V. Meyer[5]) bei niederer Temperatur (468°) Moleküle S_7—S_8 anzunehmen, während bei höherer Temperatur ein allmählicher Zerfall bis zu S_2 bei 1719° stattfindet. In Schwefelkohlenstofflösung fand E. Beckmann[6]) nach der Siede- und Gefriermethode das Molekül S_8; den gleichen Werth erhielten J. Hertz[7]), Sakurei und Helff. Indessen fanden Orndorff und Terrasse[8]) nach der Siedemethode für Toluol und Schwefelkohlenstoff Zahlen, die mehr S_2 entsprechen, während für Flüssigkeiten, deren Siedepunkt höher liegt als der Schmelzpunkt des Schwefels, z. B. in Xylol, Phenetol, Phenol und Naphtalin Werthe gefunden werden, die für S_8 sprechen. Eine Lösung von Schwefel in Schwefelchlorür zeigte Werthe, die dem Molekül S_2 zukommen. Versuche nach der kryoskopischen Methode

---

[1]) Ann. chim. 50, 178 u. Pogg. Ann. 21, 559.
[2]) Pogg. Ann. 29, 217.
[3]) Ber. 21, 2774.
[4]) Zeitschr. phys. Chem. Ch. 2, 290. [5]) Das. 4, 266.
[6]) Das. 5, 76. [7]) Das. 6, 358.
[8]) Am. Chem. J. 18, 173—207. 1896.

in Naphtalin ergaben die Formel S_7 und in Diphenyl S_8. Jedoch sind diese Werthe nicht sicher, weil die Temperatur der Ausscheidung des Lösungsmittels zu nahe an den kryohydratischen Punkten liegt.

Die von mir gegebene Zahl ist $S_{11,18}$, sie lässt sich insofern in Uebereinstimmung mit den oben angeführten Werthen bringen, als man annehmen kann, dass neben 10 Mol. S_8 je 1 Mol. S_{32} vorhanden ist.

Für Selen[1]) und Tellur[1]) wurden für Se_2—Se_3, bezw. Te_2—Te_3 sprechende Dampfdichten gefunden. Die Berechnungen der Molekulargrösse für das Flüssigkeitsmolekül in der Nähe des Siedepunktes ergeben ebenfalls Werthe, die für Se_3, bezw. Te_3 annähernd stimmen.

Hinsichtlich des Phosphors ist durch die Untersuchungen von Dumas[2]), Deville und Troost[3]), V. Meyer[4]), V. Meyer und J. Mensching und V. Meyer und H. Biltz[5]) nachgewiesen, dass das Dampfmolekül aus 4 Atomen besteht, erst bei 1708° wurde von den zuletzt erwähnten Forschern eine Zahl gefunden, die für P_3 spricht. Auch nach der Gefrierpunktsbestimmungs- und der Siedemethode wurden Werthe beobachtet[6]), die für Lösungen das Molekül P_4 verlangen. Nach meinen Berechnungen ergiebt sich unter Zugrundelegung der Trouton'schen Formel das Molekül $P_{4,38}$ in guter Uebereinstimmung mit den vorherangeführten Werthen, sowie mit den von Aston und Ramsay[7]) beobachteten, welche aus der molekularen Oberflächenenergie die Zahl P_4 bestimmten.

In Bezug auf Arsen und Antimon ist zu bemerken, dass deren Dampfdichten annähernd zu 4—3 gefunden[8]) wurden. Die von mir unter Zugrundelegung der unveränderten Trouton'schen Regel gefundenen Zahlen entsprechen den Formeln $As_{4,48}$ und $Sb_{4,65}$, wobei bei beiden das Dampfmolekül zu 4 Atomen angenommen wurde.

---

[1]) Ann. chim. 58, 273. [2]) Das. 49, 210.
[3]) Ber. 14, 1455.
[4]) Götting. Nachr. 1887. 258.
[5]) Zeitschr. phys. Ch. 4, 259.
[6]) E. Beckmann, Zeitschr. phys. Ch. 5, 76; J. Hertz, das. 6, 358.
[7]) Chem. News 69, 57.
[8]) Vergl. V. Meyer u. H. Biltz, Zeitschr. phys. Ch. 4, 262.

Die bisher für die Dampfdichten der Metalle gefundenen Zahlen zeigen, dass diese Stoffe im dampfförmigen Zustande einatomig sind, und zwar sind dies: Hg, Cd, Zn, Na, K. Für die Einatomigkeit des Hg sprechen auch noch die Versuche von Kundt und Warburg[1]), die für das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck und constantem Volumen einen Werth erhielten, wie er theoretisch für einatomige Gase voraus berechnet war.

Auch für die Bestimmung der Anzahl der Atome in den Molekülen der flüssigen Metalle, bezw. in Lösungen liegen zahlreiche Untersuchungen vor. So fand W. Ramsay[2]) bei Bestimmung der Dampfdrucke von Amalgamen Zahlen, welche für die Einatomigkeit folgender Metalle in der Quecksilberlösung sprechen: Li, Ba, Mg, Zn, Cd, Ga, Tl, Sn, Pb, Bi, Mn, Ag, Au. Dagegen wurden bei Na, K und Ca Zahlen gefunden, die nur dem halben Atomgewicht entsprechen. Ausserdem ist bei Al und Sb ausgesprochene Neigung zur Bildung grösserer Metallcomplexe vorhanden.

Für die Einatomigkeit der Metalle in Lösung sprechen die Resultate, welche Tammann[3]) bei Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung des Hg durch die Metalle erhielt. Lösungen in Natrium gaben Erscheinungen, welche noch keine einfache Deutung zulassen. Weiterhin haben Heycock und Neville[4]) Untersuchungen in dieser Richtung ausgeführt, indem sie andere Metalle als Lösungsmittel nahmen. In Sn fanden sie regelmässige, für die Einatomigkeit sprechende Erniedrigungen für alle Metalle ausser In und namentlich Al, welche hier die Neigung zur Bildung zusammengesetzter Moleküle zeigen. Die weitere Ausdehnung der Versuche auf Bi, Cd, Pb ergab für Pb, Tl, Hg, Sn, Pd, Pt, Cd, Au, Na, Ag bei Anwendung von Bi als Lösungsmittel Werthe, die den theoretischen nahe sind, wenn ein Atomgewicht der Metalle aufgelöst wird. Zn und Cu gaben niedrigere Werthe, As nur $^1/_3$ des theoretischen, während Sb hier wie gegenüber Sn einen

[1]) Pogg. Ann. **127**, 497; **135**, 337, 527.

[2]) Chem. Soc. 1889. 521; Zeitschr. phys. Ch. **3**, 351.

[3]) Zeitschr. phys. Ch. **3**, 441.

[4]) Chem. Soc. 1889. 666; 1890. 376 u 158; Chem. News 1893, **68**, 304; 1896/97, **176**, 60.

grösseren Werth ergab, als die Theorie verlangt. In Cd gaben den theoretischen Werth: Sb, Pt, Bi, Sn, Na, Pb, Tl; andere Metalle, unter ihnen Hg und Zn, zeigten niedrigere Werthe; für As wurde wieder nur $^1/_3$ der Theorie erhalten. Noch geringer ist die Anzahl der Metalle, deren Atomgewicht in Pb gelöst die berechneten molekularen Erstarrungspunktserniedrigung hervorruft. Es sind dies: Au, Pd, Ag, Pt, Cu; dagegen geben Hg, Bi, Cd nur die Hälfte des theoretischen Werthes, verhalten sich also wie zweiatomig, während Sn hiernach sogar vieratomig erscheint. Für Tl als Lösungsmittel wurde eine Erhöhung des Gefrierpuuktes durch Pb constatirt; Au, Ag und Pt gaben den richtigen Werth.

Einige der hier auftretenden Anomalien lassen sich vielleicht durch die Natur des ausgeschiedenen Metalls (feste Lösung) sowie eventuell durch isomorphe Mischung (Küster) erklären. Vor allem scheinen die Edelmetalle ausgesprochene Einatomigkeit auch hier zu besitzen, As und Sb dagegen Mehrwerthigkeit.

Die Einatomigkeit des Molekularzustandes gelöster Metalle bestätigen auch noch die Untersuchungen von G. Meyer[1]) über die elektromotorische Kraft einer Kette, die aus zwei verschieden concentrirten Lösungen desselben Metalls in Hg gebildet ist. Er fand diese Annahme als richtig für Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Na.

Diese Versuche insgesammt sprechen zum Theil für die Einatomigkeit der Metalle in Lösungen, zum Theil für die Mehrwerthigkeit; so wurde Mehrwerthigkeit für In und Al in Sn, Zn, Cu und As in Bi, Hg, Zn und As in Cd nachgewiesen. Hg, Bi und Cd verhalten sich in Pb wie zweiatomig, während Sn hiernach sogar vieratomig erscheint. Diese Beobachtungen deuten, abgesehen von den oben erwähnten, mitunter gezwungenen Erklärungsversuchen für einzelne Ergebnisse darauf hin, dass thatsächlich in den flüssigen, bezw. festen Metallen Melekülcomplexe vorhanden sind.

Die von mir berechneten Werthe sprechen in Uebereinstimmung mit dem vorher Gesagten für die Vierwerthigkeit des Zinns, sowie die Mehrwerthigkeit von Arsen, Antimon und

---

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 7, 477.

Blei. Auch für Quecksilber wurden einmal Werthe beobachtet, (Lösung in Cd), die für Mehratomigkeit des Moleküls sprechen. Auffallend hoch erscheinen die von mir für Natrium und Magnesium berechneten Zahlen.

Der für das flüssige Quecksilber in der Nähe des Siedepunktes angegebene Atomwerth 1,49 lässt sich nur so deuten, dass bei niederer Temperatur das betreffende Molekül wenigstens zweiatomig ist. Ein Theil der zur Temperaturerhöhung zugeführten Wärme müsste alsdann bereits zur theilweisen Zerlegung des Moleküls verbraucht werden. Da nun nach Clausius die wahre specifische Wärme, d. h. der zur Temperaturerhöhung verwendete Antheil dem Gesetze von Dulong und Petit folgen soll, die specifische Wärme des Quecksilbers von 0,0334 bei 5°—36° bis 0,03192 bei 40°—78° abnimmt, so ergiebt sich, dass bei Zugrundelegung dieser Zahlen des von allen Elementen am besten hierzu geeigneten Quecksilbers sowie unter der Berücksichtigung, dass ein Theil der specifischen Wärme für innere Arbeit verbraucht wird, die Forderung, dass als maassgebendes Produkt beim Dulong-Petit'schen Gesetze nicht die Zahl 6,4, sondern nur 6,09 anzusehen ist.

Von den anorganischen Verbindungen betrachten wir zunächst das Wasser. Für dasselbe fand J. F. Eykmann[1]) in Phenollösung die Molekularformel H_2O, in p-Toluidinlösung dagegen die Formel H_4O_2. Dieselbe Molekulargrösse kommt dem Wasser auch in der Form von Krystallwasser zu, wie durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung einerseits der krystallisirten p-Oxybenzoësäure $C_6H_4{}^{(1)OH}_{(4)COOH}$, H_2O und andererseits der wasserfreien Säure in p-Toluidin nachgewiesen wurde. Unter Zugrundelegung der van't Hoff'schen Gesetze der Lösungen leitete J. Walker[2]) aus thermodynamischen Grundsätzen eine Gleichung ab, welche die Schmelzwärme von Stoffen zu berechnen gestattet. Er fand bei Anwendung derselben auf eine wässrige p-Toluidinlösung die Schmelzwärme des p-Toluidins = 44,5 cal., während sie direct zu 39 cal. bestimmt wurde. Bei der Berechnung der Schmelzwärme des Eises mit Hülfe einer Lösung von Wasser in

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 4, 510. [2]) Das. 5, 197.

B) Anorganische Verbindungen.

I. Formel für Dampfzustand	II. Molekulargewicht	III. Siedepunkt	IV. Molekulare Verdampfungswärme	V. Abzug für äussere Arbeit	VI. Restbetrag für innere Arbeit	VII. Molekulargewicht × 1,122	VIII. Quotient aus VI/VII	IX. Durchschnittliche Anzahl der Atome
H_2O	18	100°	96,48	7,46	89,02	20,20	4,4	5,4
NH_3	17	−38,5°	5,03	4,7	0,33	19,07	0,02	1,02
SO_2	64	−8°	59,0	5,3	55,70	71,81	0,78	1,78
CO_2	44	−78°	24,8	3,9	20,90	49,37	0,44	1,44
CS_2	76	46°	65,89	6,38	59,51	85,27	0,70	1,70
$(CN)_2$	58	−21°	12,26	5,02	7,24	65,08	0,11	1,11
$H(CN)$	27	26,5°	57,2	4,94	52,26	30,29	1,74	2,74
N_2O	44	−87,9°	44,26	3,70	40,56	49,37	0,83	1,83
N_2O_4	92	26°	86,00	5,98	80,02	103,22	0,77	1,77
N_2O_5	108	47°	48,40	6,4	42,00	121,18	0,32	1,32
HNO_3	63	86°	72,45	7,11	65,34	70,69	0,93	1,93
SO_3	80	46°	118,00	6,38	111,62	89,76	1,31	2,31
H_2SO_4	98	338°	119,56	12,22	107,34	109,96	0,98	1,98
S_2Cl_2	135	138°	66,69	8,22	58,47	151,47	0,37	1,37
PCl_3	137,5	78,3°	70,60	7,02	73,58	154,28	0,48	1,48
$AsCl_3$	181,5	134°	116,60	8,1	108,50	207,64	0,50	1,50
$SiCl_4$	169,5	23°	63,00	5,92	58,08	190,18	0,30*	1,30
$SnCl_4$	260	120°	91,78	7,86	83,92	299,72	0,29	1,29

Aether, erhielt er dagegen den Werth 154 cal., während direct 80 cal. gefunden wurden. Der Unterschied des berechneten von dem beobachteten Werthe rührt daher, dass das Molekulargewicht des Wassers gleich 18 gesetzt wurde; nimmt man dasselbe gleich 36, so erhält man die Schmelzwärme = 77 cal., also in befriedigender Uebereinstimmung mit den directen Bestimmungen.

Ebenso schloss R. Eötvös[1]) aus der Oberflächenspannung des Wassers, dass dessen Molekül im flüssigen Zustande noch grösser als H_4O_2 ist. W. Nernst[2]), der die Walker'schen Versuche nicht für genügend beweiskräftig hält, fand, dass in ätherischer Lösung bereits bei 35° 58% der Doppelmoleküle des Wassers in Einzelmoleküle zerlegt seien. Nach der capillarimetrischen Methode von Ramsay und Shields (a. a. O.) wurde für das Wasser der Associationsfactor 3,55 berechnet, während dieser Werth von J. Traube corrigirt 1,79 ergiebt. Traube berechnet dagegen aus dem molekularen Volum den Werth 3,06.

Nach meiner Methode ergiebt sich dagegen der Werth 5,5 oder abgerundet = 6. Offenbar befinden sich im flüssigen Wasser auch Moleküle, die nicht zu dem Complex $(H_2O)_6$ zusammengetreten sind, wenigstens müssen wir dies für den äusserst geringen Bruchtheil annehmen, der electrolytisch dissociirt ist. Dass aus meinen Berechnungen sich nicht genau die Zahl 6 ergiebt, mag wohl darin seine Ursache haben, dass eben bei 100° schon einige Molekularcomplexe mehr in einfache Moleküle zerlegt sind als bei gewöhnlicher Temperatur. Addirt man diese bei der Erhöhung der Temperatur für innere Arbeit verwendete Grösse (s. vorher), so erhöht sich die Zahl 5,4 auf 5,8. Nicht unerwähnt will ich lassen, dass die Zugehörigkeit der Eiskrystalle zum hexagonalen System für die Zahl 6 spricht, obwohl natürlich hier auch $(H_2O)_2$, bezw. $(H_2O)_3$ in Betracht kommen können.

Von Interesse ist noch die Betrachtung der Stickstoffverbindungen, von denen nach meiner Berechnung N_2O, N_2O_4, N_2O_5, HNO_3 und H(CN) im flüssigen Zustand beim

---

[1]) Wied. Ann. 27, 452.

[2]) Zeitschr. phys. Ch. 8, 235.

Siedepunkt annähernd 2 Mol. vereinigt enthalten. Dagegen bestimmte W. Ramsay[1]) das Molekulargewicht des Stickstofftetroxyds in Eisessiglösung nach der Gefrierpunktsmethode zu N_2O_4. Auffällig hoch erscheint der Associationsfactor der Cyanwasserstoffsäure, nämlich zu 2,74. Für die Salpetersäure wird in Uebereinstimmung mit Aston und Ramsay[2]) der Associationsfactor zu zwei gefunden.

Für die Schwefelsäure haben diese Forscher zwischen gewöhnlicher Temperatur und 132,5° ein 32 Mal so grosses Molekulargewicht, als der Formel H_2SO_4 entspricht, gefunden. Von 132,5° an erfolgt rasche Dissociation, so dass zwischen 227° bis 289° das Molekül nur 2,8 Mal so gross ist, als aus der Formel H_2SO_4 folgt. Diese Beobachtung steht in verhältnissmässig guter Uebereinstimmung mit meiner Berechnung, nach welcher das Molekulargewicht der Schwefelsäure in der Nähe des Siedepunktes der Formel $(H_2SO_4)_{1,98}$ entspricht.

Für Phosphor- und Arsentrichlorid ergiebt sich das Molekül in flüssigem Zustande zu 1,5 des Dampfmoleküls, während sich nach Traube (a. a. O.) für PCl_3 der Associationsfactor 1 berechnet. Ebenso ergiebt sich nach meinen Berechnungen das Molekulargewicht des Schwefelchlorürs etwas höher (zu 1,4), während sich nach Ramsay und Shields[3]) hierführ die Zahl 1,01 ergiebt.

Die von mir für die organischen Verbindungen berechneten Werthe zeigen im Allgemeinen nicht allzu grosse Uebereinstimmung mit den von Eötvös, Ramsay und Traube gefundenen; jedoch sind die Differenzen meist nicht sehr beträchtlich und betragen nur in einzelnen Fällen mehr als eine Einheit. Ausserdem haben meine Zahlen durchschnittlich dieselbe steigende Tendenz wie die Werthe dieser Forscher. Häufig liegen die von mir berechneten Zahlen den uncorrigirten von Eötvös und Ramsay näher als den corrigirten oder zeigen gar völlige Uebereinstimmung wie bei C_2H_5OH. Durchaus mit den mit Hülfe der Gefrier- und Siedemethode gemachten Beobachtungen bei Lösungen stimmt es überein, dass bei den Alkoholen und Säuren der Fettreihe

[1]) Chem. Soc. 1890, 590; Zeitschr. phys. Ch. 5, 221.
[2]) Chem. News. 69, 57.
[3]) Zeitschr. phys. Ch. 12, 433.

C) Organische

I. Formel für Dampfzustand	II. Molekulargewicht	III. Siedepunkt	IV. Molekulare Verdampfungswärme	V. Abzug für äussere Arbeit
$CHCl_3$	119,5	61°	69,79	6,68
CCl_4	154	78°	71,46	7,02
CH_3J	142	44°	66,09	6,34
C_2H_5J	156	72°	74,26	6,90
C_2H_5Br	109	41°	63,88	6,40
$C_2H_4Br_2$	188	85,5°	21,50	7,50
C_6H_{14} (norm.)	86	72°	68,11	6,90
C_5H_{10} (iso-)	70	25°	51,50	5,96
$C_{10}H_{20}$ (Diiso-)	140	156°	69,80	8,58
CH_3OH	32	66°	83,71	6,82
C_2H_5OH	46	78°	96,10	7,02
C_3H_7OH (norm.)	60	97°	98,40	7,40
C_3H_7OH (iso-)	60	85°	96,00	7,16
$C_4H_9(OH)$ (n. diiso-)	74	117°	99,80	7,80
$C_5H_{11}OH$	88	137°	106,87	8,20
$C_4H_{10}O$	74	35,5°	66,53	6,16
$C_{10}H_{22}O$	158	17,6°	109,65	8,98
C_2H_4O (Aethylenoxyd)	44	13,5°	61,12	5,80
C_2H_4O (Acetaldehyd)	44	21,8°	25,52	5,90
C_2Cl_3CHO	149,5	96°	80,88	7,38
C_3H_6O	58	56°	81,20	6,58
$HCOOH$	46	99°	55,52	7,44
CH_3COOH	60	118°	61,14	7,82
C_3H_7COOH	88	163°	100,97	8,72
C_4H_9COOH	102	165°	105,57	8,76
C_6H_6	78	80°	73,63	7,04
C_7H_8	92	111°	76,91	7,68
$C_6H_5—C_2H_5$	106	134°	80,49	8,14
C_6H_4 (1) CH_3 (3) CH_3	106	140°	83,00	8,26
$C_6H_5—C_3H_7$	120	157°	86,16	8,60
$C_6H_3(CH_3)_3$	120	163°	86,16	8,72
$C_6H_3(CH_3)_3$ (Mesitylen)	120	166°	87,36	8,78
$C_6H_3(CH_3)_3$ (Pseudocumol)	134	175°	88,57	8,96
$C_{10}H_{14}$ (Cymol)	93	182°	108,92	9,10
$C_6H_5NH_2$				

Verbindungen.

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
			Associationsfactor		
Restbetrag für innere Arbeit	Molekular-Gewicht × 1,122	Quotient aus VI/VII	in der Nähe des Siedep.	nach Eötvös, bezw. Ramsay corr.	nach J. Traube
63,11	134,08	0,47	1,47	1,00	$1{,}00_{15}$
64,44	172,88	0,38	1,38	1,05	$1{,}00_{15}$
59,95	159,32	0,38	1,38	—	$1{,}30_{15}$
67,35	175,03	0,38	1,38	1,05	$1{,}19_{15}$
57,48	122,30	0,44	1,44	—	$1{,}28_{15}$
14,00	210,94	0,07	1,07	1,01	—
61,21	96,40	0,62	1,62	0,98	$1{,}00_{15}$
45,14	38,61	0,6	1,60	0,97	$1{,}00_{15}$
61,20	157,0	0,4	1,40	—	—
80,89	30,0	2,28	3,28	2,53 (3,41 uncorr.)	$1{,}79_{15}$
89,10	51,8	1,74	2,74	1,80 (2,74 uncorr.)	$1{,}67_{15}$
91,00	67,4	1,36	2,36	1,70 (2,25 uncorr.)	$1{,}66_{15}$
88,84	67,4	1,33	2,33	2,00 (2,86)	$1{,}53_{15}$
92,00	82,9	1,12	2,12	1,53 (1,95)	$1{,}54_{15}$
106,60	98,64	1,08	2,08	1,54 (1,97)	$1{,}53_{15}$
60,47	83,96	0,73	1,73	1,04	$1{,}00_{15}$
100,6	177,0	0,59	1,59	—	—
55,3	49,47	1,12	2,12	—	—
19,4	49,47	0,49	1,49	—	—
73,5	167,0	0,44	1,44	1,05	$1{,}00_{20}$
74,6	64,88	1,15	2,15	1,18	$1{,}53_{15}$
48,1	51,61	0,94	1,94+0,9 =2,84	2,41 (3,61)	$1{,}80_{15}$
53,3	67,4	0,80	1,80+0,5 =2,3	2,32 (3,62)	$1{,}56_{15}$
92,3	98,5	0,96	1,96+0,21 =2,17	1,35 (1,58)	$1{,}39_{15}$
96,8	114,5	0,85	1,85	1,23 (1,36)	$1{,}23_{15}$
66,6	87,4	0,76	1,76	1,05	$1{,}18_{16}$
69,2	103,2	0,68	1,68	1,01	$1{,}08_{15}$
72,3	118,8	0,61	1,61	—	—
74,8	118,8	0,62	1,62	—	—
77,5	134,5	0,59	1,59	—	—
77,4	134,5	0,59	1,59	—	—
78,6	134,5	0,60	1,60	—	—
79,6	150,4	0,53	1,53	—	$1{,}00_{15}$
99,8	104,3	0,96	1,96	1,07	$1{,}35_{20}$

sehr hohe Molekulargewichte gefunden wurden, obwohl sich ein Werth, wie ihn z. B. E. Beckmann[1]) für die Lösung von Aethylalkohol in Benzol als Maximum beobachtete, nicht findet (nämlich das Siebenfache des gewöhnlichen Molekulargewichtes). Dagegen ergab die Untersuchung der Essigsäure in Benzollösung auch bei den verdünnten Lösungen Werthe, welche annähernd doppelt so gross sind als das normale Molekulargewicht. Mit wachsender Concentration stieg der Werth nicht viel mehr als bei den meisten anderen sich normal verhaltenden Stoffen. Dies Ergebniss würde nicht allzu sehr von den von mir sowie von Ramsay berechneten Werthen abweichen. Aehnliche Resultate erhielt Beckmann[2]) nach der Siedemethode.

Im Allgemeinen zeigen also meine auf Grundlage der von mir ausgeführten Berechnungen der Dissociationswärmen der Elementarmoleküle gemachten Bestimmungen der Associationsfactoren von Elementen und Verbindungen hinreichende Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen, um die Verwendbarkeit dieser Methode beweisen zu können. Einige grössere Verschiedenheiten, wie z. B. bei dem für den Molekularcomplex des Wassers gefundenen Werthe, dürften vielleicht späterhin in dem einen oder anderen Sinne ihre Erklärung finden. Zunächst liegt kein Grund vor, darum diese oder jene Methode zu bevorzugen.

---

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 2, 175. Vergl. auch J. Traube, Ber. 31, 157.
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 6, 437.

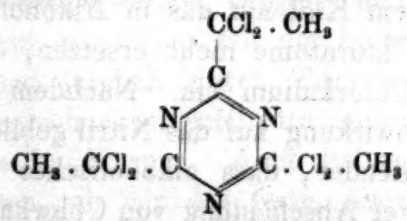
Ueber Derivate des symmetrischen Triazins;

von

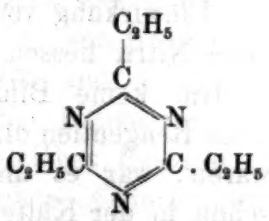
J. Troeger und V. Hornung.

(Aus dem Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

R. Otto und K. Voigt[1]) haben gezeigt, dass das starre α-Dichlorcyanäthyl bei der Reduction in Cyanurtriäthyl übergeht. Nach der neueren Bezeichnungsweise lassen sich die beiden erwähnten Verbindungen als Derivate des symmetrischen Triazins oder Kyanidins auffassen. Hiernach würde das starre α-Dichlorcyanäthyl ein Hexachlorsubstitut vom Triäthylkyanidin darstellen, wie aus nachstehenden Formeln ersichtlich ist.



starres α-Dichlorcyanäthyl oder Hexachlorsubstitut von Triäthylkyanidin



Cyanurtriäthyl oder Triäthylkyanidin.

Wie der eine von uns[2]) bereits früher gezeigt hat, lässt sich die Reduction auch so ausführen, dass in dem starren α-Dichlorcyanäthyl nur 3 Wasserstoffatome an Stelle von 3 Chloratomen treten, und man gelangt dann zu einem Zwischenprodukt der obigen beiden Verbindungen, einem Trichlorsubstitut vom Triäthylkyanidin. Dieser Ersatz der Chloratome in dem starren Nitril geht sehr glatt von statten, ohne dass hierbei eine Sprengung des sechsgliedrigen Triazinringes eintritt. Es war nun von Interesse, zu prüfen, ob die Chloratome sich auch durch andere Atome, bezw. Atomgruppen ohne Sprengung des Triazinringes ersetzen lassen. R. Otto und K. Voigt haben schon das Verhalten des starren α-Dichlorcyanäthyls gegen alkoholisches Ammoniak geprüft und haben als Reactionsprodukt das α-Dichlorpropionamid erhalten, ein Beweis dafür,

---

[1]) R. Otto u. K. Voigt, dies. Journ. [2] **36**, 87.

[2]) J. Troeger, das. **50**, 416.

dass das alkoholische Ammoniak auf die Chloratome nicht reagirt, sondern dass vielmehr eine Spaltung des Ringes unter gleichzeitiger Verseifung der Cyangruppe stattfindet. Verschiedene von uns ausgeführte Versuche, die einen Ersatz der Chloratome durch Sauerstoff bezweckten, verliefen resultatlos. Als wir das starre Nitril in alkoholischer Lösung mehrere Tage mit feuchtem Silberoxyd auf dem Wasserbade erhitzten, hatte keine Einwirkung stattgefunden und wir erhielten das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Als wir bei einem zweiten Versuche 1 Tag lang im Rohr auf 180° erhitzten, schien Zersetzung eingetreten zu sein, wenigstens haben wir nur Schmieren und keinerlei festen Körper isoliren können. Analog dem feuchten Silberoxyd verhielt sich beim Erhitzen bei gewöhnlichem Drucke das kohlensaure Silber. Auch bei der Einwirkung von essigsaurem Kali auf das in Alkohol gelöste Nitril liessen sich die Chloratome nicht ersetzen, denn es trat keine Bildung von Chlorkalium ein. Nachdem alle diese Reagentien ohne jede Einwirkung auf das Nitril geblieben waren, war es um so auffallender, dass alkoholisches Kali schon in der Kälte lebhaft unter Abscheidung von Chlorkalium reagirt. R. Otto und K. Voigt haben diesen Versuch schon ausgeführt, sind jedoch zu keinem bestimmten Ergebniss gelangt. Wir haben diesen Versuch wiederholt, gelangten jedoch zu keinem positiven Resultate. Das Einzige, was wir hierbei constatiren konnten, war, dass das alkoholische Kali nicht blos chloreliminirend wirkt, sondern auch eine Spaltung des Ringes zur Folge hat, welche Thatsache auch mit den von R. Otto und K. Voigt gemachten Beobachtungen übereinstimmt. Nachdem diese bisher verzeichneten Versuche fast durchweg ein negatives Ergebniss geliefert hatten, haben wir noch das Verhalten von alkoholischem Kaliumsulfhydrat, bezw. Kaliumsulfid gegen starres α-Dichlorcyanäthyl geprüft. Hierbei wurden schwefelhaltige Derivate gewonnen, ohne dass eine Sprengung des Triazinringes erfolgt war. Auffallend ist allerdings, dass die beiden Reagentien, Kaliumsulfhydrat und Kaliumsulfid, verschiedene Reactionsprodukte lieferten. Da bekanntermaassen 2 Sulfhydratgruppen an einem Kohlenstoffatom nicht möglich sind, so war zu erwarten, dass die beiden α-ständigen Chloratome in dem starren Dichlorcyanäthyl bei der Einwirkung

von Sulfhydrat nur durch ein Schwefelatom ersetzt werden würden, welche Annahme denn sich auch bestätigt hat. Die Vermuthung, dass bei der Behandlung des starren α-Dichlorcyanäthyls mit Kaliumsulfid alle 6 im starren Nitril enthaltenen Chloratom durch 3 Schwefelatome vertreten würden, hat sich nicht bestätigt, sondern es wurde vielmehr, wie aus den nachstehenden Versuchen ersichtlich ist, nur ein Theil der Chloratome durch Schwefel, ein anderer hingegen durch Sauerstoff ersetzt.

Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf das Hexachlorsubstitut des Triäthylkyanidins.

Wir haben diese Versuche in der verschiedensten Weise modificirt. Wir haben das Sulfhydrat auf die alkoholische Lösung des chlorirten Triäthylkyanidins in der Kälte und bei Wasserbadwärme, längere und auch kürzere Zeit einwirken lassen, wir haben mit der berechneten Menge von Kaliumsulfhydrat (Gehalt durch Titration festgestellt) und mit einem Ueberschuss an Sulfhydrat gearbeitet, in allen Fällen resultirte derselbe Körper. Auch haben wir ein gleiches Resultat erhalten, als wir das feste, aber fein zerriebene Chlorsubstitut des Triäthylkyanidins mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat übergossen. Anfangs beobachtet man keinerlei Einwirkung, nach kurzer Zeit aber bemerkt man deutlich die Abscheidung von Chlorkalium, während sich gleichzeitig die alkoholische Flüssigkeit färbt. Die Reactionswärme wird mit der Zeit ziemlich beträchtlich, zumal, wenn man umschwenkt, so dass sogar die alkoholische Lösung zum Sieden kommen kann. Hierbei beobachtet man lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlorkalium und eines weissen, etwas klebrigen Produktes. Diese Art der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das feste Produkt ist jedoch wenig zu empfehlen. Wir haben in den meisten Fällen daher zu der alkoholischen Lösung des chlorhaltigen Ausgangsmaterials die berechnete Menge einer alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung nach und nach zugegeben und unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Anfangs beobachtet man nach Zugabe der Sulfhydratlösung eine Gelbfärbung der Flüssigkeit, die aber, sobald das Sulfhydrat in Reaction getreten ist, wieder verschwindet. Ist die Reaction beendet,

das heisst, etwas mehr als die berechnete Menge des Sulfhydrats zugefügt, so wird der in Alkohol unlösliche Antheil, der ein Gemenge des Reactionsproduktes mit Chlorkalium darstellt, abfiltrirt und wiederholt mit Alkohol ausgewaschen. Alsdann entfernt man durch öfteres Auskochen mit Wasser das Chlorkalium. Das zumeist in der Wärme etwas klebrige Reactionsprodukt wird beim Waschen mit kaltem Wasser fest und bildet einen weissen, amorphen Körper, der in fast allen üblichen Lösungsmitteln sich als unlöslich erweist und auf dem Platinbleche schwer verbrennt. Da eine Reinigung durch Umkrystallisiren ausgeschlossen ist, so haben wir, um etwa nicht in Reaction getretenes Ausgangsmaterial zu beseitigen, das Reactionsprodukt wiederholt mit heissem Alkohol ausgekocht, in dem das starre Nitril ausserordentlich leicht in der Wärme sich löst. Eine Garantie für die Reinheit des Reactionsproduktes liefert nur die Elementaranalyse. Wir haben wiederholt beispielsweise schwach chlorhaltige Produkte unter den Händen gehabt, bei denen der Chlorgehalt weder von Chlorkalium noch vom Ausgangsmaterial herrührte. Alle Versuche, diese Beimengung des uns unbekannten chlorhaltigen Bestandtheiles zu beseitigen, waren erfolglos, alle von uns zur Entfernung dieser chlorhaltigen Beimengung angewandten Lösungsmittel erwiesen sich als unzureichend. Dass man aber unter gewissen Umständen zu einem absolut chlorfreien Produkte gelangen kann, haben uns die verschiedensten Versuche gezeigt, die wir in dieser Hinsicht ausgeführt haben. Sobald ein einigermaassen leicht nachweisbarer Chlorgehalt constatirt wurde mittelst der Beilstein'schen Probe, lieferten die Elementaranalysen wesentliche Abweichungen im Kohlenstoffgehalt. Die Differenzen im Schwefelgehalt waren relativ geringer. Die Schwierigkeit, zu einem absolut reinen Produkte zu gelangen, liegt eben in dem Mangel einer ausreichenden Reinigungsmethode. Einen bestimmten Weg zur Erlangung eines chlorfreien Produktes wissen wir nicht anzugeben, dass es aber möglich ist, beweisen die nachstehend verzeichneten Analysen eines chlorfreien Produktes. Nur so viel ist uns bekannt aus der grossen Reihe von Versuchen, dass bei Anwendung von nicht zu grossen Mengen Ausgangsmaterial (höchstens 1 Grm.) wir am ehesten zu chlorfreien Körpern gelangten.

Analysen:

1. 0,1468 Grm. Substanz gaben 0,2282 Grm. CO_2, entsprechend 0,06223 Grm. C = 42,39 % C. Wasserbestimmung verunglückt.

2. 0,1922 Grm. Substanz gaben 27,7 Ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 743 Mm. Druck = 16,66 % N.

3. 0,1254 Grm. Substanz gaben 0,3396 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04664 Grm. S = 37,2 % S.

	Berechnet für $(CH_3CSCN)_3$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_9	108	42,35 %	42,39 %	—	—
H_9	9	3,53 „	—	—	—
N_3	42	16,47 „	—	16,66 %	—
S_3	96	37,65 „	—	—	37,2 %.
	255	100,00 %			

Aus den vorstehenden analytischen Daten ist ersichtlich, dass das Hexachlorsubstitut vom Triäthylkyanidin sich mit Kaliumsulfhydrat in normaler Weise gemäss der nachstehenden Gleichung umgesetzt hat:

$$(CH_3CCl_2CN)_3 + 6KSH = 6KCl + 3H_2S + (CH_3CSCN)_3.$$

In diesem Reactionsprodukte liegt mithin ein Tripolymeres von dem α-Thiopropionitril vor oder ein Trithiosubstitut vom Triäthylkyanidin. Wie schon oben erwähnt, ist dasselbe eine rein weisse, amorphe Verbindung, die in den üblichen Lösungsmitteln absolut unlöslich sich erweist. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt nur auf dem Platinbleche beim Erhitzen und liefert so eine sehr schwer verbrennliche Kohle. Auffallend ist die Löslichkeit der Verbindung in alkoholischem Kaliumsulfid und alkoholischem Kali in gelinder Wärme. Erwärmt man dieselbe beispielsweise mit einer alkoholischen Kaliumsulfidlösung, so tritt sehr bald Lösung ein und man kann beliebig mit Wasser die erhaltene alkoholische Lösung verdünnen, ohne eine Fällung zu erhalten, ein Zeichen also, dass die Verbindung nicht mehr als solche in der Lösung enthalten ist. Erst auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure erhält man eine braungelbe Fällung, die wir jedoch vorläufig nicht weiter untersucht haben. Erwärmt man das Tripolymere des α-Thiopropionitrils mit alkoholischer Kalilauge, so tritt gleichfalls Lösung ein mit tief rothbrauner Farbe. Verdünnt

man mit Wasser, so bleibt die Flüssigkeit vollständig klar und erst Säure bewirkt die Abscheidung eines braungelben Körpers. Als wir behufs Spaltung des Ringes den letzteren Versuch in grösserem Maassstabe ausführten, trat beim Erwärmen Abspaltung von Ammoniak ein, ein Zeichen, dass die Cyangruppe eine Verseifung erfahren hatte. Schliesslich blieb eine dunkelbraune, gallertartige, schwer verbrennliche Masse zurück, die mit Wasser behandelt, zum geringen Theil sich löste. Als diese wässrige, alkalisch reagirende Lösung angesäuert wurde, entstand unter gleichzeitiger Schwefelwasserstoffentwicklung eine tiefbraune, amorphe Fällung. Da nach dem Schwefelwasserstoff zu urtheilen, hier eine Zersetzung des Ausgangsmaterials und nicht blos eine einfache Spaltung des Ringes anzunehmen war, so haben wir auf eine nähere Untersuchung der dabei auftretenden Reactionsprodukte verzichtet. Bemerkt sei noch, dass eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat das Tripolymere des Thiopropionitrils nicht zu lösen vermag. Da alkoholisches Kali nach diesen Versuchen sich wenig zur Sprengung des Ringes eignen konnte, haben wir eine solche durch Erhitzen mit conc. Salzsäure versucht. Als wir das Tripolymere des Thiopropionitrils mit der Säure im geschlossenen Rohre 5—6 Stunden lang auf 160° erhitzten war alles Ausgangsmaterial verschwunden. Die Lösung enthielt Kohle suspendirt, roch nach Schwefelwasserstoff und ergab neben Chlorammon eine geringe Menge eines Oels, das mit einem schwarzen Rückstand stark verunreinigt war. Auch in diesem Falle war also eine Zerstörung der Ausgangssubstanz eingetreten. Schliesslich haben wir noch zur Sprengung des Ringes das Tripolymere des Thiopropionitrils mit einem Gemisch von 1 Vol. Wasser und 1 Vol. conc. Schwefelsäure längere Zeit über freiem Feuer erhitzt. Anfangs trat fast gar keine Reaction ein, nach mehrstündigem Erhitzen war jedoch das Ausgangsmaterial unter starker Kohleabscheidung in Lösung gegangen. Bei der weiteren Verarbeitung konnte jedoch eine nur einigermaassen bemerkbare Menge eines Spaltungsproduktes nicht nachgewiesen werden, die Schwefelsäure hatte in der Hauptsache nur zerstörend eingewirkt.

Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf das Hexachlorsubstitut des Triäthylkyanidins.

Die Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf das Chlorsubstitut kann in der verschiedensten Weise ausgeführt werden, der beste Weg ist jedoch die Einwirkung der berechneten Menge Sulfidlösung auf die alkoholische Lösung des Chlorprodukts bei Wasserbadtemperatur. Man erhält so einen amorphen, dunkelbraunen Körper als Reactionsprodukt, unlöslich in allen den üblichen Lösungsmitteln, löslich hingegen in der Wärme in alkoholischem Kaliumsulfid und alkoholischem Kali. Das vorerwähnte Reactionsprodukt wird vom Alkohol getrennt, mit heissem Wasser und schliesslich mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Trocknen zeigt es meist eine ockerbraune Farbe, zuweilen von hellerer, zuweilen auch von dunklerer Nuance. Die Reinigung macht hier bei weitem keine so grosse Schwierigkeiten wie bei dem mittelst Kaliumsulfhydrat gewonnenen Produkte. Es besitzt keinen Schmelzpunkt und liefert, auf dem Platinbleche erhitzt, eine sehr schwer verbrennliche Kohle. Wir haben an Produkten verschiedener Darstellung den Schwefelgehalt bestimmt und fanden durchschnittlich immer 26%—27% S. Schon die ganz andere Farbe des mit Kaliumsulfid erhaltenen Produktes liess auf den ersten Blick erkennen, dass hier der Process wohl nicht im Sinne der Gleichung verlaufen sein konnte:

$$(CH_3CCl_2CN)_3 + 3K_2S = 6KCl + (CH_3CSCN)_3;$$

denn sonst hätte ja das oben beschriebene amorphe, weisse Produkt resultiren müssen. Zweitens sprach aber ferner dagegen, dass der Process sich im Sinne der erwähnten Gleichung abgespielt habe, der bei weitem niedere Schwefelgehalt des Reactionsproduktes, denn eine Verbindung von der Formel (CH_3CSCN) verlangt 37,65% S. Es waren nun zunächst zwei Möglichkeiten denkbar, die dem niedrigen Schwefelgehalte der neuen Verbindung Rechnung tragen, erstens das Kaliumsulfid hätte verseifend wirken können, oder zweitens, es wäre nur ein Theil der im Ausgangsmaterial enthaltenen Chloratome durch Schwefel, ein anderer durch Sauerstoff ersetzt worden. Gegen eine Verseifung sprechen die mit verschiedenen Produkten

ausgeführten Kohlenwasserstoffbestimmungen, die einen Gehalt von rund 45 % C ergaben. Würde eine Verseifung erfolgt sein, so war es nicht möglich, dass der Kohlenstoffgehalt höhere Werthe ergab, als sie die Formel (CH_3CSCN) verlangt, denn für diese berechnet sich C = 42,35 %. Für die zweite Möglichkeit, die jetzt noch in Frage kommt, findet man eine Erklärung, wenn man berücksichtigt, dass die Kaliumsulfidlösung durch Mischen äquimolekularer Mengen von Kaliumhydroxyd und Kaliumsulfhydrat dargestellt war:

$$KSH + KOH = K_2S + H_2O.$$

Es ist nun sehr leicht erklärlich, dass einerseits Kaliumsulfid, andrerseits Wasser auf die im Ausgangsmaterial enthaltenen Chloratome eingewirkt haben, beispielsweise:

$$(CH_3CCl_2CN)_3 + 2K_2S + H_2O = 4KCl + 2HCl + (CH_3CSCN)_2(CH_3COCN).$$

Die hierbei freiwerdende Salzsäure wirkt dann weiterhin zersetzend ein auf das vorhandene Kaliumsulfid.

Diese von uns gemachte Annahme wird bestätigt durch die nachstehenden Analysen.

Analysen:

1. 0,1542 Grm. Substanz gaben 0,2560 Grm. CO_2, entsprechend 0,069818 Grm. C = 45,26 % C und 0,0520 Grm. H_2O, entsprechend 0,05777 Grm. H = 3,74 % H.

2. 0,1898 Grm. Substanz gaben 29,3 Ccm. feuchten N bei 18° und 755 Mm. Druck = 17,71 % N.

3. 0,1571 Grm. Substanz gaben 0,3100 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,042575 Grm. S = 27,09 %.

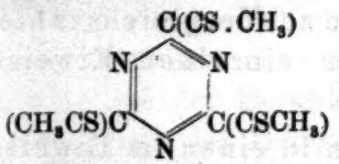
	Berechnet für $(CH_3CSCN)_2(CH_3COCN)$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_9	108	45,15 %	45,26 %	—	—
H_9	9	3,77 „	3,74 „	—	—
N_3	42	17,58 „	—	17,71 %	—
S_2	64	26,78 „	—	—	27,09 %
O	16	6,72 „	—	—	—
	239	100,00 %.			

Spaltungsversuche haben wir mit diesem Produkte nicht ausgeführt, da es ebenso wenig dazu geeignet schien nach den orientirend angestellten Vorversuchen wie das mittelst Kaliumsulfhydrat gewonnene Produkt.

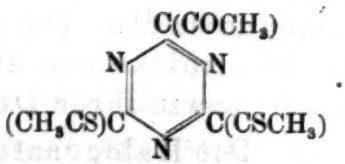
Eine Garantie für die Reinheit dieser beiden sowohl mit Kaliumsulfhydrat als auch mittelst Kaliumsulfid gewonnenen

Verbindungen kann nur die Analyse geben, doch sei erwähnt, dass die letztere von beiden Verbindungen viel leichter in reinem Zustande erhalten wird als die erstere.

Die Constitutionsformeln für die beiden Produkte würden folgende sein:



Tri-thioacetylkyanidin



Acetyl-di-thioacetylkyanidin.

Auffallend ist, dass durch die Substitution von Schwefel, bezw. Sauerstoff an Stelle von Chlor der physikalische Charakter so stark verändert wird; denn das Ausgangsmaterial, das Hexachlorsubstitut des Triäthylkyanidins, ist ein vorzüglich krystallisirender, in den Lösungsmitteln verhältnissmässig leicht löslicher Körper, während die davon derivirenden Schwefelprodukte sich in fast allen den gebräuchlichen Lösungsmitteln als unlöslich erweisen.

Ueber Halogeneiweissderivate;

von

F. Blum und W. Vaubel.

(Aus dem medicinischen Laboratorium des Herrn Dr. F. Blum zu Frankfurt a. M.)

II.

1. Die Eiweisssubstanzen besitzen eine besondere Affinität zu den Halogenen. Dieselbe spricht sich darin aus, dass Eiweiss, sobald es mit Halogen in Berührung kommt, mit demselben sich umzusetzen beginnt.

2. Bei dieser Umsetzung entstehen neben reichlichen Mengen von Halogenwasserstoff mit Halogen fest intramolekular substituirte Eiweisskörper (Halogeneiweiss).

3. Durch Beseitigung des jeweils bei der Halogenirung entstehenden Halogenwasserstoffs wird das

Eiweissmolekül für weitere Halogensubstitution zugänglich gemacht.

4. Bei dieser Halogenirung in dauernd neutraler Lösung gelangt man zuletzt zu Halogeneiweisssubstanzen mit constantem Gehalt an intramolekular gebundenem Halogen und damit zu Vergleichszahlen für die molekulare Grösse der einzelnen Eiweisskörper, sowie ihrer Derivate.

5. Die Halogenatome treten in einen im Eiweissmolekül enthaltenen, mit einer Hydroxylgruppe versehenen Benzolkern ein; einige Beobachtungen sprechen dafür, dass das Eiweissmolekül mindestens zwei Halogenatome aufzunehmen vermag.

6. Mit dem Eintritt des Halogens in jenen Benzolkern verschwindet der positive Ausfall der Millon'schen Reaction.

7. Das Verschwinden des positiven Ausfalls der Millon'schen Reaction ist durch den Eintritt der Halogenatome in den Benzolkern bedingt; die Hydroxylgruppe bleibt dabei unversehrt.

8. Der die Millon'sche Reaction hervorrufende Complex lässt sich von dem schwefelhaltigen Antheil des Eiweissmoleküls trennen. Beide Theile bewahren dabei die hauptsächlichsten Reactionen der Eiweisssubstanzen, so unter Anderem auch die positive Biuretreaction.

9. Im Eiweissmolekül sind mindestens zwei die Biuretreaction verursachende Gruppen vorhanden; die eine wird durch die Halogenirung unwirksam gemacht; während die andere bei derselben intact bleibt. Spaltet man das Eiweissmolekül mit Alkalien, so findet sich jene zweite die Biuretreaction gebende Gruppe an dem schwefelhaltigen Abspaltungsprodukt.

In vorstehenden Sätzen ist das Resultat einer langen Reihe von Untersuchungen, die sich auf einen Zeitraum von annähernd 2 Jahren erstrecken, in möglichster Kürze zusammengefasst.

Im November 1896 machte der eine von uns darauf auf-

merksam[1]), dass die Eiweisskörper mit Jod, Brom und Chlor in Reaction treten und dass dabei neben reichlichen Mengen von Halogenwasserstoff auch Halogensubstitutionsprodukte entstehen.

Die Reactionsfähigkeit der Eiweisskörper gegenüber Halogenen war zu jener Zeit nicht mehr unbekannt[2]); jedoch lagen nur zwei wissenschaftliche Mittheilungen über gelungene Halogensubstitutionen einer Eiweisssubstanz vor. Loew[3]) konnte nämlich bei der Einwirkung von Brom auf Albumin eine geringe Menge des Halogens als in fester organischer Bindung befindlich nachweisen, und vor ihm schon hatte Knop[4]) bei der Einwirkung von Mineralsäure und Brom auf Eiweiss ein bromhaltiges Eiweissspaltungsprodukt zu isoliren vermocht.

Ausserdem findet sich in einer reichlich mit Irrthümern durchsetzten Patentschrift von Liebrecht und Röhmann aus dem Jahre 1894[5]) die Angabe, dass Caseïn im Gegensatz zu allen anderen Eiweisskörpern bei der Jodirung einen Theil des Halogens so fest an sich binde, dass es dasselbe beim Neutralisiren des Reactionsprodukts nicht mehr abgebe.

Im Widerspruch mit diesen Angaben stellte, wie schon angeführt, Blum den Satz auf, dass bei der Einwirkung von Jod, Brom und Chlor auf feuchtes Eiweiss in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen stets Halogensubstitutionsprodukte der betreffenden Eiweisskörper entstehen, von denen einige auch isolirt werden konnten.[6])

Diesen Mittheilungen sind alsbald eine Reihe von Bestätigungen gefolgt[7]), von denen jedoch nur die beiden letztgenannten Arbeiten eine wesentliche Erweiterung der Erkennt-

---

[1]) F. Blum, Münch. med. Woch. 1896. Nr. 45.

[2]) Mulder, dies. Journ. 22, 1843. — Boehm u. Berg, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 5, 329. — Jendrassik, Ungarisches Archiv f. Medicin. 1892. I. 85.

[3]) Dies. Journ. [2] 31, 138.

[4]) Centr. 1875. S. 395, 411, 426.

[5]) D.R.P. Nr. 79926.

[6]) F. Blum, „Ueber synthetisch dargestellte Specifica. (Jodeiweissderivate)." Verhandl. des Congresses f. innere Medicin. Juni 1897.

[7]) Lépinois, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 5, 561. 1897. — F. Liebrecht, Ber. 30, 1824. 1897. — F. G. Hopkins, das. 1860. — F. Hofmeister, Z. phys. Ch. 24, Heft 1 u. 2. — F. Blum u. W. Vaubel, dies. Journ. [2] 56, 393.

niss des Halogenirungsprocesses der Eiweisskörper gebracht haben. Hofmeister, der Eiweiss und krystallisirtes Albumin der Jodirung in warmer, saurer Lösung unterworfen, konnte 7% und 9% Jod in das Molekül einführen.

Seine Jodeiweisspräparate gaben mit Millon's Reagens keine Rothfärbung mehr, weshalb er annahm, die für einen positiven Ausfall der Reaction nothwendige Hydroxylgruppe des betreffenden Benzolkerns sei bei der Jodirung abgespalten worden.

In unserer zuletzt citirten Veröffentlichung hinwiederum wurde die Bindungsfähigkeit einer grösseren Anzahl von Eiweisskörpern gegenüber Halogen zahlenmässig belegt und der Nachweis erbracht, dass sich der halogenhaltige Theil des Eiweissmoleküls unschwer von dem schwefelhaltigen abtrennen lässt.

Wenn auch durch diese Beobachtungen der Halogenirungsprocess dem Verständniss wesentlich näher gerückt war, so konnten wir uns doch der Einsicht nicht verschliessen, dass uns eine constante und maximale Substitution des im übrigen intacten Eiweissmoleküls noch nicht gelungen war. Es zeigte sich nämlich in wiederholten Fällen, dass dieselben Präparate, die bei der Halogenirung kein Halogen mehr aufzunehmen vermochten, nach ihrer Fertigstellung, d. h. Befreiung von dem gebildeten Halogenwasserstoff wieder für Halogen aufnahmefähig wurden.

Auch die Behandlung der Eiweisskörper mit einer Lösung von Jodkali, jodsaurem Kali und sehr verdünnter Schwefelsäure in der Wärme nach Hofmeister, wobei continuirlich Jod frei wird und mit Eiweiss in Reaction zu treten vermag, lieferte uns, trotz ihrer scheinbar hohen Jodwerthe, keine ad maximum mit Jod substituirten Jodeiweisskörper; denn, wie die nachträgliche Spaltung mit Alkalien erwies, enthielten die Spaltungsprodukte weniger Jod intramolekular gebunden, als die gleichen Eiweisspräparate nach maximaler Substitution zu liefern vermögen.

Offenbar geht mit jener Jodirung eine geringe Spaltung einher; dem verkleinerten Molekül aber entspricht ein höherer Procentgehalt an Jod, ohne dass damit eine ausgiebigere Sättigung mit dem Halogen angezeigt würde.

Nach langem Suchen fanden wir des Räthsels einfache Lösung: die bei der Halogenirung, sei es vorher zugesetzten, sei es sich sofort bildenden Säuren (Halogenwasserstoffsäuren)

lagern sich dem Eiweiss an und verhindern eine ausgiebige Substitution mit Halogen. Aus diesem Grunde wird das Halogenirungsprodukt durch die Reinigung von Neuem für den Eintritt von Halogen erschlossen.

Hiermit aber war der Weg für eine möglichst ausgiebige Halogensubstitution der Eiweisssubstanzen gegeben: Es muss in dauernd neutraler resp. säurefreier Lösung so lange halogenirt werden, bis kein Halogen mehr aufgenommen wird. Natürlich wird dadurch die recht beträchtliche Oxydation des Eiweissmoleküls durch das Halogen, wie sie sich in der reichlichen Bildung von Halogenwasserstoff documentirt, nicht verhindert, sondern es soll der Ausdruck „dauernd säurefrei" nur besagen, dass der jeweils entstehende Halogenwasserstoff sofort neutralisirt wird; die Oxydationswirkung des Halogens aber aber bleibt unverändert bestehen.

In welcher Weise man dieser Forderung nachkommen kann, wird im speciellen Theil ausführlicher erörtert werden; hier möge genügen, dass man durch dieses Verfahren zu Halogeneiweisskörpern mit constantem Gehalt an intramolekular gebundenem Halogen gelangt und damit zu Vergleichswerthen für die molekulare Grösse der verschiedenen Eiweisssubstanzen, sowie ihrer Derivate.

Da die Befreiung der Halogeneiweisskörper, und zwar besonders der Jodeiweisskörper, von anhaftendem anorganischen Halogen und Halogenverbindungen keine Schwierigkeiten darbietet, ist in der zahlenmässigen Ermittlung der maximalen Halogensubstitution ein einfaches Mittel zur Bestimmung der relativen Molekulargrösse der Eiweisssubstanzen gegeben.

Je höher der Procentgehalt an Halogen, um so kleiner ist das Molekül.

Geht also z. B. mit der Verdauung im Magen eine eingreifende Spaltung des Eiweisses einher, dann müssen die verschiedenen Verdauungsprodukte, sofern sie überhaupt noch die den Eiweisssubstanzen zukommende Aufnahmefähigkeit für Halogen bewahrt haben, bei der Halogenirung einen höheren Procentgehalt an Halogen aufweisen, als das unverdaute Eiweiss, und der Halogengehalt muss um so grösser sein, je weiter das betreffende Eiweiss durch das Verdauungsgemisch zersetzt ist.

Dies eine Beispiel wird schon genügen, um zu zeigen, dass

hier ein weites Arbeitsgebiet eröffnet ist. Ebenso liegt in den Halogenzahlen der verschiedenen Eiweisskörper ein Hinweis auf ihre molekulare Grösse.

Nun dürfte aber nicht nur für die Beurtheilung des Verhältnisses der einzelnen Eiweisskörper unter einander und zu ihren Abkömmlingen die Halogenirung von Wichtigkeit sein, sondern es gestattet die Einführung von Halogen in das Eiweissmolekül auch, dem Studium der Eiweissconstitution an sich näherzutreten.

Schon in unserer vorigen Veröffentlichung konnten wir mittheilen, dass sich mittelst verdünnter Alkalien ein halogenhaltiger, schwefelfreier Antheil aus dem Halogeneiweiss abtrennen lasse. Weitere Untersuchungen haben nun gelehrt, dass das Eiweissmolekül sich leicht in mehrere Theile zerlegen lässt, deren einer offenbar die für die Halogenaufnahme nothwendige Gruppe, aus der auch das Tyrosin stammen dürfte, enthält, während der andere den mit dem fester gebundenen Schwefel versehenen Complex in sich schliesst; beiden Theilen kommen saure Eigenschaften zu.

Ausserdem spaltet aber die Lauge auch noch geringe Mengen eines basischen Körpers aus dem Eiweissmolekül ab.

Das für die Substitution mit Halogen zugängliche, schwefelfreie Eiweissderivat dürfte einheitlicher Natur sein, denn es zeigt, ob man es aus einem mit Halogen gesättigten Eiweiss abspaltet oder aus nicht halogenirtem Eiweiss mittelst Lauge darstellt und erst nachträglich halogenirt, stets nahezu den gleichen Halogengehalt und die nämlichen Reactionen. Das Studium der letzteren aber hat zu wichtigen Aufschlüssen über die Zusammensetzung jenes ersten Antheils des Eiweissmoleküls geführt. Während nämlich das nicht halogenirte, schwefelfreie Derivat noch einen positiven Ausfall der Millon'schen- und der Biuret-Reaction ergiebt, fehlen die charakteristischen Färbungen nach der Halogenirung, mag dieselbe nun der alkalischen Spaltung vorausgegangen oder nachgefolgt sein.

Es enthält also jener erste Eiweissantheil einmal eine Gruppe, die die Purpurfarbe der Biuret-Reaction hervorruft, und ferner einen phenolartigen Complex, der die Rothfärbung mit Millon's Reagens bedingt; beide Gruppen werden im Sinne der genannten Reactionen unwirksam gemacht durch den Halogenirungsprocess und zwar handelt es sich, wie in

dem speciellen Theil gezeigt werden wird, bei dem Verschwinden des positiven Ausfalls der Millon'schen Probe um eine Verhinderung des Reactionsverlaufs durch den Eintritt zweier Halogenatome in die Tyrosingruppe des Eiweisses.

Die Halogenatome spalten aber nicht, wie Hofmeister angenommen hatte[1]), die Hydroxylgruppe ab, sondern sie treten derselben benachbart in den Benzolkernein. Zu dieser von der ursprünglichen Hofmeister'schen etwas abweichenden Anschauung hat uns die Beobachtung geführt, dass einerseits Dibromtyrosin keine Rothfärbung mit Millon's Reagens annimmt und dass andererseits dieselben Eiweissderivate, die, solange sie halogenhaltig sind, ein negatives Resultat bei der Millon'schen Probe ergeben, nach Wegnahme des Halogens durch Erhitzen unter Druck wiederum eine positive Reaction liefern.

Es dürfte also jenem ersten Eiweissantheil der für Halogen leicht zugängliche Tyrosincomplex und ausserdem eine die Purpurfärbung der Biuret-Reaction bedingende Gruppe zukommen.

Der zweite, schwefelhaltige Antheil des Eiweissmoleküls ist nicht einheitlicher Natur; einmal enthält er, wie die wechselnde Aufnahmefähigkeit für Halogen darthut, offenbar noch mehr oder weniger reichliche Beimengungen von Theil I und fernerhin sind in ihm mehrere im Schwefelgehalt differirende Substanzen enthalten. Sicherlich aber kommt dem Theil II eine selbständige, die Biuretfärbung mit alkalischer Kupferlösung bedingende Gruppe zu. Das beweist der Umstand, dass Theil II auch nach der Einwirkung von Halogen noch jene Gruppe intact besitzt. Wäre die Biuret-Reaction durch Beimengung von Theil I bedingt gewesen, so hätte sie, wie dort, durch die Halogenirung verschwinden müssen.

Es kommen also dem Eiweissmolekül mindestens zwei, die Purpurfärbung der Biuret-Reaction hervorrufende Gruppen zu, deren eine durch die Halogenirung zerstört wird, während die andere weiter wirksam bleibt. Diese letztere Gruppe wird bei der Spaltung des Eiweissmoleküls von dem Tyrosincomplex (Theil I) losgelöst und verbleibt bei den schwefelhaltigen Eiweissspaltungsprodukten (Theil II).

[1]) Einer brieflichen Mittheilung zu Folge hat auch Hr. Prof. Hofmeister mittlerweile gefunden, dass die Tyrosingruppe nicht an der Stelle des Hydroxyls Jod aufnimmt.

Dieser kurzen Schilderung mögen nunmehr die Einzelheiten unserer Versuchsergebnisse folgen.

Die Eintheilung des Stoffes ist folgende:

I. Halogenirung ungespaltener Produkte.

II. Spaltung und Halogenirung gespaltener Produkte.

III. Vergleich der gespaltenen und ungespaltenen Produkte.

VI. Sitz des Halogens und Millon'sche Reaction.

V. Biuretprobe und Reaction von Adamkiewicz.

VI. Grösse der Halogeneiweissmoleküle.

I. Halogenirung ungespaltener Produkte.

A) Jodirung.

Um eine möglichst intensive Einführung von Jod in das Eiweissmolekül zu bewirken, wurde die Jodirung in schwach saurer, neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit Jodjodkali oder alkoholischer Jodlösung vorgenommen. Die Jodirung in saurer Lösung, wobei auch jodwasserstoffsaure und Eisessiglösungen in Anwendung kamen, lieferte nur unvollständig substituirte Verbindungen. Bedeutend leichter ging die Jodirung in neutraler, bezw. schwach alkalischer Lösung vor sich. Selbst wenn anfangs neutrale Lösung vorhanden war, arbeitet man doch schon nach dem ersten Zufügen von Halogen in saurer Lösung, die, wie die Versuche zeigten, einmal keine ausgiebige Halogensubstitution gestattet, und andererseits leicht zu Spaltungen führt, die nur durch fortwährende Neutralisation des Halogenwasserstoffs verhindert werden können. Nach vielen Versuchen wurde folgende Methode als die brauchbarste erkann.

Die von Verunreinigungen möglichst befreite, wässrige oder schwach alkalische Lösung des betreffenden Eiweisses wurde mit Natriumbicarbonat im Ueberschuss versetzt und hierzu Jod in fester Form oder in Lösung gegeben. Natriumbicarbonat verhält sich bekanntlich nicht wie ein wahres Alkali, bewirkt also keine nennenswerthe Absorption von Jod und Spaltung des Eiweissmoleküls, wird aber andererseits von starken Säuren (in unserem Falle HJ) zerlegt. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln auf ca. 50° erwärmt; bei dieser Temperatur findet noch keine

Zersetzung des Bicarbonats statt. Von Zeit zu Zeit wurden neue Mengen von Jod und Bicarbonat zugefügt. Eine derartige Jodirung dauerte gewöhnlich 4 bis 5 Stunden. Nach dieser Zeit wurde dauernd im Ueberschuss vorhandenes Jod nicht mehr absorbirt. Die Hauptreaction zeigte sich durch stärkere Entwicklung von Kohlendioxyd an.

Der Vorgang bei der Jodirung war folgender: Neben einer Substitution von H durch J ging eine verhältnissmässig starke Bildung von HJ einher, die diejenige bei weitem übertraf, welche bei einfacher Substitution zu erwarten gewesen wäre. So wurden z. B. bei der Verwendung von

100 Grm. Eiweiss . . . . ca. 60 Grm. HJ
100 „ Caseïn . . . . ca. 70 „ HJ

erhalten. Wenngleich ein geringer Theil dieser Mengen von HJ durch länger dauernde Einwirkung des Jods auf Bicarbonat bei 50° entstanden sein kann, was, wie wir uns durch Versuche überzeugten, nicht sehr ins Gewicht fällt, so ist doch der grösste Theil des Jodwasserstoffs durch die oxydirende Wirkung des Jods, also Entziehung von H aus dem Eiweissmolekül gebildet worden. Durch das öftere Neutralisiren, bezw. die Jodirung in Bicarbonatlösung wurden bei den ungespaltenen Produkten Jodmengen eingeführt, die nach der später zu beschreibenden Reinigung meist 6%—7% in fester, organischer Bindung betrugen. Somit hätten sich auch bei der Substitution nur 6%—7% HJ bilden können. Neben der Substitution muss deshalb bei der Bildung von Jodeiweisskörpern eine fast 10 Mal grössere Menge von Wasserstoff dem Molekül entzogen werden, als der Substitution entspricht. Oxydationsprocesse spielen demnach bei der Halogenirung der Eiweisskörper eine sehr wichtige Rolle, wenngleich sie, wie späterhin dargethan werden soll, auf analytischem Wege weit weniger scharf nachweisbar sind, als die Substitutionsvorgänge.

Nach vollendeter Jodirung wurden die erhaltenen Lösungen filtrirt und nach Abkühlung mit Natronlauge versetzt. Hierdurch sollte eine Trennung des trotz des Vorhandenseins von Bicarbonat theilweise am Eiweissmolekül gebundenen Jodwasserstoffs bewirkt werden. Da die Einwirkung der Natronlauge nur eine kurze war und bei gewöhnlicher Temperatur geschah, so brauchte eine Spaltung des Eiweissmoleküls nicht befürchtet

zu werden. Durch besondere, mit Eiweiss angestellte Versuche konnten wir uns von der geringen Zersetzungskraft der Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur überzeugen. Ein Theil des Schwefels wird schon durch Bicarbonat, bezw. den Jodirungsvorgang abgespalten, und zwar ist dies der unter anderen Umständen als H_2S leicht entfernbare Antheil.

Sofort nach dem Zusatz der Natronlauge wurde mit Essigsäure gefällt, und der erhaltene Niederschlag nach Abfiltriren in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade getrocknet. Aus dem durch die Einwirkung von NaOH auf nicht verbrauchtes Jod entstandenen NaJO, bezw. $NaJO_3$ und NaJ war auf Zusatz von Essigsäure wieder Jod frei geworden, welches zum Theil ebenso wie das unzersetzte NaJ dem Eiweiss anhaften blieb. Um beide zu entfernen, wurde längere Zeit und zu oft wiederholten Malen mit absolutem Alkohol in der Wärme behandelt und darauf noch mit Wasser ausgekocht; das wurde so lange wiederholt, bis sämmtliches Jod und NaJ entfernt war.

Die erhaltenen Produkte waren meist gelbliche Pulver, geschmack- und geruchlos, in Wasser und absolutem Alkohol unlöslich. Ihr Jodgehalt betrug bei den als ungespalten anzusehenden Körpern 6%—7%. Sie zeigten keine Millon'sche Reaction mehr, wohl aber noch Biuret.

Hier ist nun noch die Frage zu behandeln, ob in dem jodirten Eiweisskörper auch locker gebundenes Jod vorhanden sein kann, wie dies z. B. Liebrecht[1]) für das von ihm dargestellte Perjodcaseïn behauptet hat. Für das Vorhandensein von locker gebundenem Jod hat Liebrecht keinerlei Beweis erbracht; es stellen vielmehr seine Abtrennungsverfahren nur einfache Reinigungsproceduren von mechanisch anhaftendem Jod dar.

In den nach unserer Methode hergestellten und gereinigten Präparaten kann von locker gebundenem Jod keine Rede sein. Den Nachweis führten wir in der Weise, dass wir nach vollendeter Jodirung mit absolutem Alkohol oder Aceton fällten und öfters damit den Niederschlag auskochten. Falls locker gebundenes Jod vorhanden war, musste auf Zusatz von NaOH zu der erhaltenen Substanz NaJ und NaJO, bezw. $NaJO_3$

[1]) Ber. 30, 1824.

entstehen, also auf Zusatz von Säure Jod frei werden. Dies geschah in keinem Falle, sobald die Substanz gut von mechanisch anhaftendem Jod gereinigt war.

Dagegen findet sich HJ in den ungereinigten Präparaten bis zu 10%. Dieser Jodwasserstoff lässt sich den betreffenden Jodeiweisskörpern nur durch Behandlung mit Natronlauge entziehen, so dass Liebrecht, der diesen Jodwasserstoff nicht entfernt hat, ein sehr niedrig substituirtes Produkt unter den Händen gehabt haben muss (5,7% ohne Behandlung mit Natronlauge). Auch die von der Firma E. Dieterich in Helfenberg neuerdings in den Handel gebrachten Jodeiweisskörper (Eigon) sind ungeachtet der Angaben in der Brochüre dieser Firma ungereinigte Präparate, die anstatt 15%—20% Jod in fester organischer Bindung davon nur 1%—2% enthalten. Alles übrige Jod ist in Form von HJ bezw. NaJ vorhanden.

Die Jodirung der einzelnen, von uns untersuchten Eiweissarten geschah nun in folgender Weise:

a) 100 Grm. Eiereiweiss (nicht koagulirt) wurden nach Extraction des Fettes und der Entfernung des Globulins in vorher beschriebener Weise jodirt. Es wurden ca. 70 Grm. Jod verbraucht. Dementsprechend hatten sich ca. 60 Grm. HJ gebildet, und waren ca. 7% Jod in feste Bindung getreten. Fällung mit Essigsäure oder Aceton ergaben nach der Behandlung mit absolutem Alkohol gleiche Produkte. Die Ausbeute ist wegen der Löslichkeit des Jodeiweisses im Ueberschuss der Essigsäure meist eine geringe. Sie kann erhöht werden durch Zusatz von H_2SO_4, wodurch dieselbe bis auf 70% steigt. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Schwefelsäure nur sehr schwer wieder von dem ausgefällten Produkte zu trennen ist, während die Essigsäure durch oft wiederholtes Auskochen und Waschen mit Alkohol und Wasser leicht entfernt werden kann; die so gereinigten Produkte geben beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure keine Essigsäure mehr ab.

b) Caseïn wurde in gleicher Weise jodirt. Vorgang und Produkte waren den vorher beschriebenen ähnlich, so dass wir hierauf nicht weiter einzugehen brauchen. Auch die Ausbeute war bei Verwendung gut gereinigten Ausgangsmaterials die

gleiche. Der Jodgehalt der gesättigten Substanz betrug ebenfalls 6—7%.

c) Myosin aus Pferdefleisch wurde in derselben Weise jodirt. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass ein höheres Erwärmen als auf 40° nicht statthaft ist, da andernfalls leicht Coagulation eintritt. Das erhaltene Produkt sah in feuchtem Zustande grau, in trockenem schwärzlich aus und enthielt nach wiederholten Versuchen 10,2; 10,6; 10,8 und 11,1% Jod.

d) Fleischsomatose, in gleicher Weise behandelt, ergab graugelbliche Pulver von ca. 7,5% Jod. Gegenüber dem Verhalten des Myosins ist dies immerhin ein auffälliges Resultat.

e) Nuclein. Zur Verwendung kam ein solches aus Hefe, von E. Merck bezogen, das einen Gehalt von 3,3% P zeigte. Das erhaltene Jodprodukt bestand aus einem in NaOH löslichen Pulver von 6,9% J und 0,3% P. Ein grosser Theil des Phosphors war schon durch die Behandlung mit kalter Natronlauge (2,5%) abgespalten, während ein kleiner Theil durch die Halogenirung entfernt wurde (0,5%). Der erhaltene Jodeiweisskörper entsprach seinem Jodgehalt nach den aus Eiereiweiss und Casein erhaltenen ungespaltenen Präparaten.

f) Schilddrüsenjodeiweiss, mit Jod gesättigt, lieferte ebenfalls ein Präparat von 6,5% J und 0,85% S.[1])

B) Bromirung.

Die Bromirung der ungespaltenen Eiweisskörper geschah theilweise durch directes Zufügen von Bromwasser zur wässrigen Lösung, theils in Bicarbonat- oder in dauernd neutraler Lösung. Bicarbonat ist hier nicht so gut verwendbar, wie bei der Jodirung, da Brom immerhin etwas auf Bicarbonat schon in der Kälte einwirkt. Eine dauernd annähernd neutrale Lösung wurde durch langsames Zutröpfeln von verdünnter Natronlauge unter Umrühren erreicht. Alsdann wurde mit Natronlauge versetzt, um die an das Eiweissmolekül gebundene Bromwasserstoffsäure abzuspalten, denn auch hier bildeten sich ebenso wie bei der nachher zu beschreibenden Chlorirung durch oxydative Wirkung des Halogens erhebliche Mengen von Halogenwasser-

[1]) Vergl. F. Blum, Ueber Halogenstoffwechsel und seine Bedeutung für den Organismus. Kapitel V. Münch. med. Wochenschr. 1898. Nr. 11.

stoffsäure. Bei einer in wässriger Lösung ohne Neutralisation vorgenommenen Bromirung wurden bei Verwendung von 100 Grm. Eiereiweiss ca. 30 Grm. Bromwasserstoffsäure neben überschüssigem Brom gefunden. Es liegt die Möglichkeit vor, dass ein Theil der gebildeten Bromwasserstoffsäure mit den bei der Reaction auftretenden Bromdämpfen weggegangen ist. Den 30 Grm. HBr würden immerhin 48 Grm. HJ entsprechen, während bei der Jodirung in Bicarbonatlösung 60 Grm. nachgewiesen werden konnten.

Zu bemerken ist noch, dass die bei der Halogenirung sich bildende Säure erst nach länger dauernder Reaction mit Congopapier nachgewiesen werden kann, da der zuerst auftretende Theil zur Sättigung des zugleich basischen und sauren Eiweissmoleküls dient. Auch mag wohl ein anderer Theil durch die Anwesenheit von Eiweiss in der Lösung an der Einwirkung auf den Farbstoff gehindert werden.

Die Reinigung der mit Essigsäure gefällten Bromeiweisskörper war eine etwas schwierigere, insofern als Bromnatrium nur wenig in Alkohol löslich ist und deshalb mit Wasser ausgekocht werden musste. Jedoch wurde vor dem Auskochen mit Wasser das Präparat mit abs. Alkohol behandelt, um eine besser koagulirte und demgemäss leichter zu reinigende Substanz zu haben. Erst nach vielfach wiederholter Behandlung gelang es, von NaBr befreite Produkte zu erhalten.

Der Gehalt der untersuchten Eiereiweisse und Caseïnderivate schwankte zwischen 4% — 5% Br, welche Zahl ungefähr dem Gehalte der Jodpräparate entspricht. Es waren ebenfalls geschmack- und geruchlose Körper von graubrauner Farbe.

C) Chlorirung.

Die Chlorirung der ungespaltenen Eiweisskörper geschah in der Weise, dass zur Vermeidung der Ausfällung von noch nicht fertig halogenirtem Produkt öfter mit NaOH neutralisirt und beständig umgerührt wurde. Die Einwirkung ging in der Kälte vor sich. Fällung und Reinigung wurden in gleicher Weise wie bei der Bromirung vorgenommen; auch war der Vorgang ganz der gleiche.

Die erhaltenen Eiereiweiss- und Caseïnpräparate zeigten

entsprechend den Jod- und Bromkörpern einen Gehalt von ca. 2% Cl. Es waren bräunliche, geruch- und geschmacklose Produkte.

II. Spaltung und Halogenirung der gespaltenen Produkte.

Die aus den nicht halogenirten Eiweiskörpern durch Einwirkung von verdünnter Säure oder Alkali in der Wärme erhaltenen Spaltungsprodukte zeigen zum Theil noch den Eiweisscharakter in seinen grösseren Zügen. Sie sind durch die gewöhnlichen Eiweissfällungsmittel noch fällbar, geben noch die Biuret- und die Millon'sche Reaction etc. Da das Studium der Spaltung der Eiweisskörper verbunden mit der Halogenirung uns einige Aufschlüsse zu versprechen schien, so sind wir dieser Frage näher getreten und zwar wählten wir zu diesem Studium die alkalische Spaltung, weil hierbei die Einwirkung des betreffenden Agens in Lösung vor sich geht, während bei der sauren Spaltung der Eiweisskörper nur suspendirt ist. Daher lässt sich bei der Einwirkung des Alkalis eine gleichmässigere Spaltung erwarten.

Die betreffenden Eiweisskörper wurden während drei bis vier Stunden mit 5% NaOH auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schieden sich kleinere Mengen einer flockigen Substanz ab, die in Säure löslich war und deren Aschegehalt ein beträchtlicher, bei Eiereiweiss bis zu 50%, bei Caseïn bis zu 80% betrug. Bei letzterem bestand die Asche des betreffenden Körpers hauptsächlich aus Calciumphosphat. Wie schon bekannt ist, findet bei der Einwirkung der Natronlauge eine Entwicklung von Ammoniak statt; nach unseren Untersuchungen gehen dabei 1%—2% des Gesammtstickstoffes in dieser Form weg. Den gleichen Werth fand H. Schiff[1]) bei einer ähnlichen Spaltung.

Nach der Filtration wurde mit Essigsäure in der Kälte vorsichtig gefällt. Es resultirt ein Körper, der in Eisessig leicht und etwas in verdünnter Schwefelsäure löslich ist, ebenso in verdünntem Alkohol, besonders in der Wärme. Derselbe zeigt noch Biuret- und Millon'sche Reaction. (Theil I.)

---

[1]) Ber. 29, 135.

Aus dem Filtrat wurde dann durch Fällen mit absolutem Alkohol ein zweiter Körper erhalten, der sehr hygroskopisch ist, Biuret- stark, Millon'sche Reaction dagegen nur schwach zeigte. (Theil II.)

Im Alkohol abs. waren jetzt noch vorhanden: Natriumacetat und ein stark nach Senföl riechender Körper. Um letzteren rein zu erhalten, wurde der Alkohol abdestillirt und der Rest mit wässrigem (70%—80%) Aceton versetzt. Hierin ist Natriumacetat leicht löslich, der stark riechende Körper jedoch nicht. (Theil III.) Dieser Körper gab ebenfalls noch Biuretreaction sehr deutlich, dagegen keine Rothfärbung mit Millon'schem Reagens.

Aus 100 Grm. Eiereiweiss wurden auf diese Weise bei der alkalischen Spaltung folgende Produkte erhalten:

a) H_2S = ca. 50% des Gesammtschwefels.

b) NH_3 = 1%—2% des Gesammtstickstoffes neben kleinen Mengen eines organischen basischen Körpers.

c) CO_2 geringere Mengen.

d) der in NaOH unlösliche, in Säure lösliche Theil, der neben organischer Substanz noch sehr viel Asche enthält.

e) der durch Essigsäure fällbare Theil I = ca. 25—30 Grm. von 0,1%—0,0% S.

f) der durch abs. Alkohol fällbare Theil II = ca. 25—30 Grm. von 1,4% S.

g) der nach Senföl riechende Theil III = ca. 5—6 Grm. von 4% S.

Der Schwefelgehalt vertheilt sich also folgendermaassen:

Abgespalten als H_2S	ca. 0,83 % S.
In Theil II	ca. 0,37 „ S.
In Theil III . . .	ca. 0,25 „ S.
In Theil I	ca. 0,03 „ S.
	Sa = 1,45 „ S.

Der Gesammtschwefel dagegen beträgt 1,6%; die Uebereinstimmung ist also eine befriedigende.

Hinsichtlich der Aufnahmefähigkeit der einzelnen Spaltungsprodukte an Halogen ist zu bemerken, dass Theil I ein Jodsubstitionsprodukt von 13,5% Jod lieferte; aus Theil II konnten aus 25 Grm. nur ca. 10 Grm. einer Substanz erhalten werden, die 7% Jod enthielten. Der schwefelreiche Theil III dagegen

nimmt kein Jod mehr auf. Hiernach enthält Theil II noch eine gewisse Menge des zu Theil I gehörigen Körpers, und ist hierauf das positive Ergebniss bei der Prüfung von Theil II mit Millon's Reagens zurückzuführen. Dementsprechend ist auch die Jodaufnahmefähigkeit von Theil II auf die Anwesenheit von Theil I zurückzuführen. Uebereinstimmend hiermit lässt sich bei der Behandlung von Theil II mit verdünnter Schwefelsäure noch eine bestimmte Menge eines Niederschlags gewinnen, der alle Merkmale von Theil I zeigt.

Bezüglich der Biuret- und der Millon'schen Reaction ergaben die beiden Spaltungsprodukte vor und nach der Jodirung, soweit sie mit Säure fällbar waren, folgende Resultate:

	Theil I.		Theil II.		
	vor	nach	vor	nach	Jodirung:
Biuret-Reaction	+	0	+		0
Millon'sche Reaction	+	0	schwach		0

Bei Theil I und II zeigte sich also nach der Jodirung ein negativer Ausfall bei Ansstellung der beiden Proben; bei Theil I war auch nach der Fällung im Filtrat Biuret nicht nachweisbar, wohl aber bei Theil II. Somit wird bei Theil I derjenige Theil durch die Jodirung zerstört, der die Biuretreaction verursacht, bei Theil II dagegen nur insoweit, als eine Vermischung mit Theil I in Frage kommt.

Das Eiweissmolekül zerfällt also bei der alkalischen Spaltung der Hauptsache nach in einen aschehaltigen basischen Theil (ca. 3%), einen mit Säure fällbaren Theil, der Millon'sche und Biuretreaction giebt, einen mit Alkohol fällbaren etwas geringeren Theil, der Biuretreaction deutlich purpurfarben und Millon'sche Reaction schwach giebt und einen in abs. Alkohol löslichen, nach Senföl riechenden Theil (ca. 5%) von höherem Schwefelgehalt, der ebenfalls Biuretreaction und zwar meist mehr violettroth giebt.

Wir geben in Folgendem noch die Resultate einer alkalischen Spaltung, die mit 100 Grm. eines Jodeiweisskörpers angestellt wurde. Die Abscheidung und Trennung der einzelnen Produkte erfolgte einmal nach der vorher erwähnten Methode, dann aber auch durch direkte Fällung mit verdünnter Schwefelsäure.

Es wurden erhalten nach der ersten Methode:

a) Bei der Fällung mit Essigsäure 20 Grm. eines Körpers, der keine Biuret- und keine Millon'sche Reaction mehr gab und 14 % Jod und 0,0 % S enthielt.

b) Bei darauf folgender Fällung mit absolutem Alkohol 30 Grm. eines sehr hygroskopischen Körpers, der noch Biuret-, aber keine Millon'sche Reaction gab und 3,3 % Jod enthielt.

c) Vermischt mit 50 % Acetat fanden sich im Alkohol noch 88 Grm. eines Körpers von 1,3 % Jod, der ebenfalls keine Millon'sche Reaction, wohl aber Biuret-Reaction gab.[1])

d) Der schwefelhaltige Körper fand sich diesmal in einer Acetonlösung, die vor der Behandlung mit abs. Alkohol zur Anwendung kam; er war vermischt mit Acetat und anderen Theilen. Im Ganzen wurden hierbei 19 Grm. von 5,3 % Jod erhalten. Die Biuretreaction war ebenfalls positiv, die Millon'sche Probe negativ.

Der Jodgehalt ist also folgendermaassen vertheilt:

a)	= 2,80
b)	= 0,99
c)	= 1,14
d)	= 1,03
	Sa. 5,96

gegen 6,1 im angewandten Präparat.

Ein besseres Resultat bezüglich der Ausfällung der jodhaltigen Substanz a), die in dem oben geschilderten Versuch offenbar noch nebenher in b, c und d vertheilt war, ergab die Anwendung von verdünnter Schwefelsäure, wobei aus 100 Grm. von 6,1 % Jod 31—35 Grm. von 14 % Jod erhalten wurden. Somit fehlten an den 6,1 % nur noch 1,2 % Jod.

Bezüglich der erhaltenen jodreichen Spaltungsprodukte ergab sich, dass es anscheinend gleich bleibt, ob man erst spaltet und den mit Säure gefällten Theil halogenirt oder umgekehrt erst halogenirt, dann spaltet und mit Säure fällt. Die nach beiden Methoden erhaltenen Produkte scheinen identisch zu sein. Das Gleiche gilt für die Brom- und Chlorpräparate. Im Uebrigen wurde die Halogenirung der gespaltenen Produkte in gleicher Weise ausgeführt wie die der ungespaltenen. Auch die weitere Verarbeitung und Reinigung war dieselbe.

[1]) Siehe über Alkohollöslichkeit des jodhaltigen Spaltungsproduktes, Blum u. Vaubel a. a. O.

Bei Caseïn und Eiereiweiss wurden bei der Jodirung der gespaltenen Produkte Zahlen erhalten, die zwischen 13%—15% Jod schwankten. Ein besonders auffallendes Verhalten zeigten die verschiedenen Peptonpräparate, indem wir folgende Zahlen erhielten:

Witte's Pepton, bekanntlich hauptsächlich aus Albumosen bestehend, ergab 11,3% Jod; zwei durch Einwirkung von Salzsäure und Pepsin auf Eiereiweiss hergestellte und von Acidalbumin und Propepton befreite Peptone ergaben je nach der Dauer der Einwirkung des Verdauungssaftes 7% und 15% Jod.

Diese Ergebnisse der Jodirung verschiedener Peptonsorten bestätigen die Ansicht[1]), dass die Zusammensetzung der Peptone von der Stärke und Dauer der Pepsinsalzsäurewirkung abhängt. Immerhin verdient bemerkt zu werden, dass alkalische Spaltung und Peptonbildung trotz mancher Uebereinstimmung sich verschieden zeigen, indem der durch Säure fällbare, hoch halogenirte Theil der alkalischen Spaltung keine Biuretreaction mehr giebt, während dies bei dem 15% Jod enthaltenden Pepton noch deutlich der Fall war.

Die Resultate der Jodirung von unter Druck in wässriger Lösung behandeltem Caseïn bezw. Eiereiweiss zeigten, dass wir es auch hier mit Spaltungsprodukten zu thun haben. Ein nach der Vorschrift von Neumeister unter Anwendung eines einstündigen Druckes von ca. 5 Atmosphären hergestelltes Atmidalbumin ergab nach der Jodirung 12% Jod. Hierbei ist noch zu bemerken, dass bei der Jodirung derartiger Spaltungsprodukte ohne vorherige Abtrennung der einzelnen Theile, insbesondere des vornehmlich in Betracht kommenden, starke Millon'sche Reaction zeigenden Antheils von den übrigen, grössere Mengen von Jodoform, bis zu 2% auftreten können. Welcher Substanz dieselben ihre Entstehung verdanken, muss vorerst dahin gestellt bleiben. Vielleicht führt die weitere Untersuchung dieses CHJ_3 liefernden Antheils zu einer Lösung der Frage, ob im Organismus Aceton aus Eiweiss entstehen kann.

Bei der Bromirung und Chlorirung von gespaltenem Eiereiweiss bezw. Caseïn wurden Produkte erhalten, deren Gehalt zwischen 9%—10% Br und 4%—5% Cl schwankt.

[1]) Vergl. z. B. A. Kossel, Zeitschr. physiol. Ch. 3, 58.

Auch mittels des elektrischen Stromes lassen sich die Halogene in das Eiweissmolekül einführen. So wurden z. B. bei der Behandlung mit dem Ion J in saurer Lösung ca. 3,5% Jod in ein ungespaltenes Eiweiss substituirt. Von besonderem Interesse ist die Verwertbarkeit dieser Methode zur Einführung von Fluor in das Eiweissmolekül.

Die Ausführung geschah in der Weise, dass von Globulin befreites Eiereiweiss in einer Lösung von Fluorammonium mit oder ohne Diaphragma elektrolysirt wurde. Die Spannung betrug 4—6 Volt, die Stromdichte ca. 1 Amp. auf $^1/_3$ qudcm. Electrodenoberfläche; jedoch lässt sich dies ohne Veränderung der Endprodukte variiren. Bald nach Beginn der Elektrolyse fängt das Eiweiss an sich auszuscheiden; es wird aber bei stetem Umrühren das Fluor noch absorbirt. Bei Nichtanwendung eines Diaphragmas bleibt die Lösung ziemlich neutral. Das ausgeschiedene Produkt wird gesammelt und stellt zunächst noch eine ungespaltene Snbstanz vor. Um es von anhaftendem NH_4F bezw. HF zu befreien, war es nöthig, mehrmals in Natronlauge in der Wärme zu lösen und wieder zu fällen. Die so gewonnene Substanz war ein Spaltungsprodukt und enthielt 1,2% F.

Die Fluorbestimmung geschah durch Schmelzen mit NaOH und KNO_3 im Nickeltiegel, Lösen, Filtriren, Ansäuren mit Essigsäure und Fällen mit $BaCl_2$. Der erhaltene Niederschlag, bestehend aus $BaSO_4$ neben BaF_2, wurde geglüht und gewogen; darauf wurde nochmals H_2SO_4 conc. zugefügt, geglüht und aus der Differenz der Gewichte vor und nach Zusatz von H_2SO_4 der Gehalt an Fluor berechnet.

Die Bestimmung der anderen Halogene geschah zum Theil nach Carius, zum Theil nach der Volhard'schen Methode, die in folgender Weise zur Ausführung kam.

Nach dem Schmelzen der Substanz mit NaOH und KNO_3 wurde die wässrige Lösung filtrirt und mit Essigsäure angesäuert. Darauf wurde mit $\frac{N}{10}$ $AgNO_3$-Lösung versetzt, reichlich HNO_3 zugefügt und zur Vertreibung von salpetriger Säure aufgekocht oder, da sich letzteres häufig als ungenügend erwies, mit Harnstoff versetzt und darauf unter Zusatz von Eisenammoniakalaun als Indicator mit Rhodanlösung zurücktitrirt.

Die erhaltenen Resultate stimmten sehr gut mit den nach Carius bestimmten Werthen überein, so dass wir die Methode ihrer raschen Ausführbarkeit halber zur Verwendung empfehlen.

Die Halogengehalte der verschiedenen Produkte betrugen im ungespaltenen und gespaltenen Zustande durchschnittlich:

	ungespalten:	gespalten:
Jod . .	6—7%	13—15%
Brom . .	4—5 „	8—10 „
Chlor . .	2—3 „	3,5— 4 „
Fluor . .	—	1,2%.

III. Vergleich der gespaltenen und ungespaltenen Produkte.

Im Folgenden geben wir die Analysenzahlen von ungespaltenen und gespaltenen Produkten aus Eiereiweiss und Caseïn. Bei den Eiereiweissderivaten haben wir die von Hofmeister für sein Produkt erhaltenen Werthe nebenan gesetzt. Darnach hat die von diesem Forscher angewandte Darstellungsmethode zu einer leichten Spaltung geführt, was bei der längeren Einwirkungsdauer der bei der Jodirung angewandten Schwefelsäure und der reichlich entstanden Jodwasserstoffsäure immerhin erklärlich ist. Wir bemerken nochmals, dass die von uns analysirten Spaltungsprodukte durch Behandlung mit Lauge erhalten worden sind. Die Zahlen I bei dem betreffenden Halogen bedeuten ungespalten, II dagegen gespalten.

Eiereiweiss.

	Nach König:	Hofmeister:	$J_{(Hofm.)}$	J_I	J_{II}	Br_I	Cl_I	
C	53,4	53,3	47,9	51,2	44,8	51,2	52,6	%
H	7,0	7,3	6,6	7,0	7,0	7,2	7,2	„
N	15,7	15,0	14,3	14,7	13,5	15,0	15,3	„
S	1,6	1,2	1,3	0,54	0,01	0,6	0,7	„
O	23,4	23,3	21,0	19,1	20,2	20,2	22,2	„
Halog.	0	0	8,9	6,5	14,5	5,8	2,0	„

Umgerechnet auf „ohne Halogen".

C	53,4	53,3	52,8	54,2	52,4	54,4	53,6	%
H	7,0	7,3	7,0	7,4	7,6	7,4	7,3	„
N	15,7	15,0	15,7	15,7	15,7	15,8	15,6	„
S	1,6	1,2	1,4	0,6	0,02	0,7	0,7	„
O	22,4	23,3	24,1	22,1	24,3	21,7	22,8	„

Caseïn.

	Nach König:	J_I	J_{II}	Br_I	Br_{II}	Cl_I	Cl_{II}	
C	53,4	49,0	43,6	50,0	45,9	51,5	46,7	%
H	7,0	6,9	6,9	6,6	7,0	7,0	7,0	„
N	15,7	14,8	13,6	15,0	14,0	15,6	14,9	„
S	1,6	0,5	0,0	0,5	0,01	0,7	0,05	„
O	22,3	21,3	21,9	22,9	23,7	23,2	26,9	„
Halog.	0	6,7	14,0	5,0	10,5	2,0	4,0	„

Umgerechnet auf „ohne Halogen".

C	53,4	52,9	50,1	52,6	51,3	52,5	48,7	%
H	7,0	7,4	8,0	7,0	7,7	7,1	7,2	„
N	15,7	16,0	15,8	15,9	15,6	16,0	15,5	„
S	1,6	0,54	0,0	0,5	0,01	0,7	0,06	„
O	22,3	23,2	26,1	24,0	26,4	23,7	28,0	„

Wie sich besonders aus den umgerechneten Zahlen[1]) ergiebt, zeigen die gespaltenen Produkte gegenüber den ungespaltenen einen höheren Sauerstoffgehalt. Mit der Zunahme des Sauerstoffgehaltes steigt, wie schon erwähnt wurde, der Säurecharakter der betreffenden Verbindungen.

Hinsichtlich des Schwefelgehaltes der ungespaltenen Halogen-Eiweisskörper ist noch zu bemerken, dass derselbe nach unseren Verfahren bei der Jodirung und Bromirung einmal schon durch die Einwirkung des Bicarbonates, dann aber auch durch die nach der Halogenirung zur Abtrennung der am Eiweissmolekül haftenden Halogenwasserstoffsäure in der Kälte zugesetzte Natronlauge theilweise abgespalten wird. Hierdurch wird der locker gebundene Schwefel (ca. 50% des vorhandenen) entfernt. Bei dem abgespaltenen Halogenantheil des betreffenden Halogeneiweisskörpers (Theil I) kann der Schwefel vollständig fehlen, ohne dass der Charakter des restirenden Körpers dadurch irgendwie wesentlich geändert würde.

Der Stickstoffgehalt zeigt bei den gespaltenen Substanzen, gegenüber den ungespaltenen, keine wesentliche Veränderung. Obgleich sich dies in den Analysenzahlen nicht offenbart, hat doch eine Abspaltung von stickstoffhaltigen Körpern bei der Einwirkung der Natronlauge stattgefunden.

[1]) Die Umrechnung wurde in der Weise vorgenommen, dass das Halogen des Halogeneiweisspräparates als durch Wasserstoff ersetzt angesehen wurde.

Wie schon oben erwähnt wurde, verflüchtigte sich 1%—2% des Gesammtstickstoffs an Ammoniak. Dann aber ist auch in dem mit absolutem Alkohol fällbaren Theil II, sowie in dem nach Senföl riechenden Theil III Stickstoff vorhanden. Der restirende abgespaltene Theil, der bei der Halogenirung allein in Frage kommt, giebt bei weiterer Behandlung mit Natronlauge (5procent.) nur noch allmählich Stickstoff in der Form von Ammoniak ab, so in einem Falle innerhalb von 4 Stunden nur noch 0,6% N.

Auch in Betreff des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes gilt dasselbe wie für den Stickstoff. Auch hierin zeigen gespaltene und ungespaltene Produkte keine grösseren Unterschiede, trotzdem doch sehr kohlenstoff- und wasserstoffreiche Antheile abgetrennt werden. Ebenso wird in Folge der Grösse des Moleküls durch die Analysenzahlen nicht deutlich dargethan, dass sich bei der Halogenirung die von uns nachgewiesenen Halogenwasserstoffsäuren in grösserer Menge bilden und den Eiweisskörpern ein Theil des Wasserstoffs entzogen wird, der für ein ungespaltenes Präparat sich zu 0,5% H berechnen würde.

Es zeigt sich eben auch hier, wie bei den für die Peptone, Albumosen etc. bestimmten Werthen[1]) anderer Autoren, dass sich der Unterschied der gespaltenen und ungespaltenen Produkte in den bisherigen Analysenzahlen nur wenig wiederspiegelt. Diese auffallende Thatsache lässt somit erkennen, dass man diese Werthe nicht zu Grunde legen darf, wenn es sich darum handelt, den Grad einer Spaltung festzustellen. Anders verhält sich das mit den Halogenderivaten der Eiweisskörper. Unsere gespaltenen Halogenpräparate sind ihrem Halogengehalt nach kaum halb so gross als die ungespaltenen. Die Analysenwerthe der nicht halogenirten Präparate liessen dies nicht hervortreten.

In Betreff des Halogengehaltes ist bereits erwähnt worden, dass derselbe sich bei Präparaten gleicher Herkunft im Verhältniss der Atomgewichte der betreffenden Halogene vorfindet. Vollständig gespaltene Präparate zeigen einen fast doppelt so hohen Halogengehalt als ungespaltene. Aus der

[1]) Vergl. Hammarsten, Lehrb. d. physiol. Ch. S. 33 u. 34. Aufl. 3.

Höhe des Halogengehaltes lässt sich mithin der Grad der Spaltung feststellen.

Wie wir bereits bei den aus Hefenucleïn erhältlichen Jodpräparaten erwähnten, fiel dessen Phosphorgehalt nach der Halogenirung, bezw. Behandlung mit Alkali in der Kälte von 3,3% P des ursprünglichen Produktes auf 0,3%. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass wir in sämmtlichen Caseïnpräparaten, auch in den am meisten gespaltenen, immer noch ganz geringe Mengen (0,01—0,03) Phosphor nachweisen konnten. Ob derselbe nur als eine Beimischung zu gelten hat, oder ob er sein Vorhandensein einer Bindung im Molekül verdankt, muss vorerst dahin gestellt bleiben; jedoch ist letzteres wenig wahrscheinlich.

Hinsichtlich des physikalischen Verhaltens von gespaltenen und ungespaltenen Produkten ist noch zu bemerken, dass die ungespaltenen Halogeneiweisskörper in Wasser und absolutem oder verdünntem Alkohol nahezu unlöslich sind, die gespaltenen in Wasser und absolutem Alkohol wenig, dagegen leicht löslich sind in verdünntem (80procent.) Alkohol. Versetzt man die ungespaltenen Präparate mit Wasser, so gehen sie in einen Quellungszustand über; bei den gespaltenen Präparaten tritt das nicht mehr ein. Die ungespaltenen Präparate sind geschmacklos, die gespaltenen zeigen einen ganz schwach bittern Geschmack.

IV. Sitz des Halogens und Millon'sche Reaction.

In unserer ersten Mittheilung[1]) haben wir bereits erwähnt, dass die Halogene sich in den Halogeneiweisskörpern in fester organischer Bindung befinden und unter gewöhnlichen Umständen durch Reductionsmittel nicht entfernbar sind. Auch beim Kochen mit verdünnter Säure oder Lauge werden die Halogene nicht abgespalten, ebenso nicht beim Kochen mit alkoholischem Silbernitrat. Concentrirte Schwefelsäure jedoch und andere Oxydationsmittel befreien die Halogene aus ihrer Bindung.

Wir machten dort ferner die Angabe, dass die Halogeneiweissderivate die Millon'sche Reaction erst nach längerem

[1]) A. a. O.

Kochen zeigten. Mittlerweile haben wir, wie die Halogenzahlen beweisen, gelernt, eine grössere Menge von Halogen in das gespaltene oder ungespaltene Eiweissmolekül einzuführen. Diese Präparate geben die Millon'sche Reaction nicht mehr. Setzt man sie aber in wässriger Suspension einem einstündigen Druck von 5—6 Atmosphären aus, so wird der grösste Theil des Halogens abgespalten und die Millon'sche Reaction ergiebt wieder ein positives Resultat. Die Leichtigkeit, mit der das Halogen abgespalten wird, steht im umgekehrten Verhältniss zur Grösse des Atomgewichtes des betreffenden Halogens.

Um ein sicheres Urtheil zu gewinnen, bei welchen Phenolderivaten die Millon'sche Reaction noch eintritt und bei welchen nicht, sind wir zur Untersuchung verschiedener, substituirter Derivate des Phenols geschritten. Zunächst haben wir die Frage entschieden, ob nicht die Hydroxylgruppe des Phenols selbst in Reaction mit dem Millon'schen Reagens tritt. Da nun Phenoläther ebenfalls die Millon'sche Reaction zeigen, so konnte diese Annahme nicht mehr aufrecht erhalten werden. Weiterhin haben unsere Versuche ergeben, dass auch die Dioxybenzole entgegen den Angaben von Nasse[1]) in Eisessiglösung eine deutliche Millon'sche Reaction ergeben.

Wir haben dann geprüft, wie sich substituirte Präparate verhalten. Für Tyrosin ist bereits bekannt, dass dasselbe eine ausgesprochene Millon'sche Reaction zeigt. Das Gleiche konnten wir für alle von uns untersuchten p-substituirten Verbindungen feststellen. Ebenso verhindert das Vorhandensein eines Substituenten in o-Stellung das Auftreten der Millon-schen Reaction noch nicht; wohl aber geben di-o-substituirte dieselbe nicht mehr. Auch einmal in m-Stellung substituirte Körper geben noch die Millon'sche Reaction; hingegen thun dies di-m-substituirte Verbindungen nicht mehr.

Die von uns untersuchten Körper waren folgende:

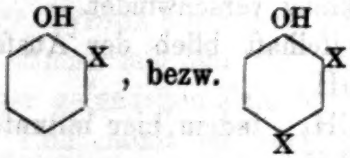
Positive Millon'sche Reaction zeigten:

a) solche, die der Formel

[1]) Hallesch. naturfor. Gesell. 1878. April. Vergl. auch die Untersuchungen von P. C. Plugge, Archiv d. Pharm. 228, 9—22. 1890.

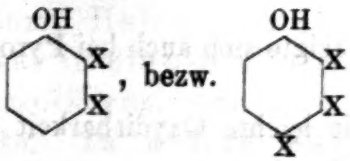
entsprechen und zwar sind dies Tyrosin, p-Diphenol, Phenolphtaleïn, Hydrochinon.

b) solche, die der Formel



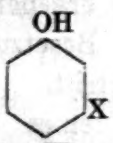
entsprechen, wie Brenzkatechin, Guajacol, p-Nitrosalicylsäure.

c) solche, die der Formel



entsprechen, wie α-Naphtol, 1.4-Brom- und Chlor-α-Naphtol.

d) solche, die der Formel



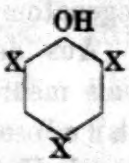
entsprechen, wie Resorcin, m-Kresol.

e) solche, die der Formel

entsprechen, wie β-Naphtol und 1-Brom-β-Naphtol.

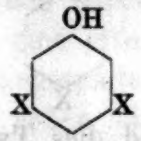
Keine Millon'sche Reaction gaben:

a) solche Körper, die der Formel



entsprechen, wie Tribromphenol, Dibrom-p-Diphenol, Dibromtyrosin, Dibrom-o-Kresol, Dibrom-p-Kresol, Dibrom-p-Nitrophenol.

b) solche Körper, die der Formel



entsprechen, wie Orcin und Phloroglucin. Bei letzterem tritt mitunter Rothfärbung auf, die aber nach kurzer Zeit unter starker Gasentwicklung verschwindet.

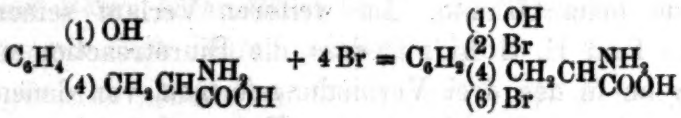
Ebenfalls zweifelhaft blieb der Ausfall der Prüfung bei Thymol, $C_6H_3\begin{matrix}(1)\,OH\\(3)\,CH_3\\(6)\,C_3H_7\end{matrix}$, indem hier mitunter eine Rothfärbung erhalten wurde, die aber meist nur von kurzer Dauer war. Ein negatives Resultat zeigte sich auch bei Pyrogallol, $C_6H_4\begin{matrix}(1)\,OH\\(2)\,OH\\(3)\,OH\end{matrix}_3$, wobei vielleicht die leichte Oxydirbarkeit dieses Körpers eine gewisse Rolle spielt.

Als zweifelloses Resultat unserer vergleichenden Untersuchungen hat sich jedoch ergeben, dass bei Besetzung beider o-Stellen sowie bei der Besetzung beider m-Stellen keine Millon'sche Reaction eintritt.

Die Hydroxylgruppe eines Phenolkörpers übt bei der Halogenirung ihren Einfluss bekanntlich dahin aus, dass die Halogene in o und p-Stellung zu derselben treten. Wir müssen jedoch annehmen, dass bei der Halogenirung der Eiweisskörper die Tyrosingruppe dasjenige Phenolderivat ist, welches substituirt wird; denn wäre dem nicht so, so könnte durch die Halogenirung der positive Ausfall der Millon'schen Reaction nicht vollständig verschwinden. Darin liegt also der Beweis, dass die Tyrosingruppe in der That die substituirte ist. Nun ist aber bei dem Tyrosin die p-Stellung schon besetzt, so dass für den Eintritt der Halogenatome nur die o-Stellung in Betracht kommen könnte. Aus den verschiedensten Eiweisskörpern sind bisher niemals mehr als 3%—5% Tyrosin erhalten worden. W. Kühne[1]) erhielt z. B. aus 100 Thln. Fibrin 3,9 Thl. Tyrosin und Hofmeister[2]) aus 100 Thln.

[1]) Virch. Arch. 39, 130. 1867.
[2]) Ann. Chem. 189, 25.

Hornspähne 3,6 Thl. Tyrosin. Es entsprechen aber einem Mol. Tyrosin zwei Atome Halogen.



$$181 : 160 = 5 : x;\ x = 4{,}4\ \text{Br}.$$

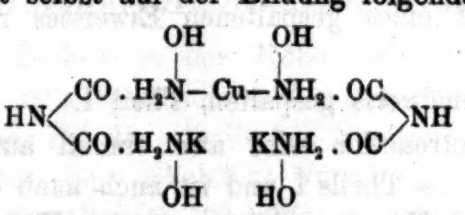
Die hier für 5% Tyrosin berechnete Zahl von 4,4% Brom im Eiweissmolekül stimmt mit den von uns für mit Brom gesättigte Eiweisskörper gefundenen Zahlen von 4%—5% Brom durchaus überein. Und damit ist auch der Beweis für die übrigen Halogene geliefert.

Somit spricht alles dafür, dass thatsächlich mindestens zwei Atome Halogen in das Eiweissmolekül eintreten und zwar in die o-Stellung zu der Hydroxylgruppe des Benzolkerns, der das Tyrosin bei der Spaltung lieferte. In andere Kerne des Eiweissmoleküls scheint kein Halogen einzutreten.

Für letztere Annahme können wir noch den Umstand anführen, dass bei der trockenen Destillation von Bromeiereiweiss der bromhaltige Antheil des Destillates nur in dem in Alkali löslichen Theil zu finden war, dagegen nicht in dem basischen. Obgleich dieses Verhalten keine volle Beweiskraft beanspruchen darf, ist es doch ein Wahrscheinlichkeitsgrund mehr für unsere Auffassung.

V. Biuretprobe und Reaction von Adamkiewicz.

Zur Erzeugung der Biuretreaction, welche nach H. Schiff [1]) bei dem Biuret selbst auf der Bildung folgenden Körpers



beruht, bedarf es nach diesem Forscher mindestens der Anwesenheit zweier Gruppen ($-CO.NH_2$), welche im Molekül an ein einziges Atom C oder N gebunden oder durch eine

[1]) Ber. 29, 300.

oder mehrere Gruppen (—CONH) in offener Kette vereinigt sind. Beide Gruppen $CONH_2$ können auch direct vereinigt sein wie beim Oxamid. Im weiteren Verlauf seiner Untersuchung fand H. Schiff[1]), dass die Biuretreaction nicht eintritt, wenn in den drei Verbindungsformen, von denen Biuret, Malonamid und Oxamid einzelne Typen sind, je zwei Wasserstoffatome substituirt sind; beim Malonamid und wahrscheinlich auch beim Biuret genügt bereits die Substitution eines Atoms, beim Oxamid wirkt dies nur auf die Intensität der Reaction.

Die von uns untersuchten Eiweisskörper verhalten sich nun bezüglich des Auftretens der Biuretprobe vor und nach der Spaltung sowie vor und nach der Halogenirung folgendermaassen:

Positive Biuretreaction zeigen:

1. Ungespaltenes Eiweiss.
2. Ungespaltenes halogenirtes Eiweiss.
3. Alkalisch gespaltenes, nicht halogenirtes Eiweiss, Theil I mit Säure gefällt; B. tritt nicht mehr auf nach Halogenirung.
4. Theil II mit Alkohol gefällt.
5. Theil III (stark nach Senföl riechend und 4% S enthaltend).

Fraglich ist die Biuretreaction bei denjenigen Halogeneiweissderivaten (Theil II und III), bei denen Theil I nur durch Essigsäure eliminirt ist.

Diese drei Substanzen zeigen erst eine deutliche Biuretreaction, sobald die Hauptmenge des noch anhaftenden jodhaltigen Körpers mit Schwefelsäure gefällt wurde.

Keine Biuretreaction zeigen:

1. Theil I eines gespaltenen Eiweisses nach der Halogenirung.
2. Halogeneiweiss gespalten, Theil I.

Die Biuretreaction wird also einmal aufgehoben durch Halogenirung des Theils I und ist auch nach der Fällung des halogenhaltigen Körpers nicht mehr im Filtrat nachweisbar; die die Biuretreaction zeigende Gruppe ist aber in diesem Falle infolge der Halogenirung nicht mehr reactionsfähig.

---

[1]) Ann. Chem. 299, 336.

Ebenso zeigt der Theil eines ungespaltenen Halogeneiweisses die Biuretreaction nicht mehr, den man nach der Spaltung mit Säure herausfällen kann, also Theil I. Im Filtrat ist dagegen noch Biuret nachweisbar.

Demgemäss sind zwei Gruppen im Eiweissmolekül anzunehmen, denen die Entstehung der Biuretreaction zugeschrieben werden muss. Der einen Gruppe wird die Reactionsfähigkeit entzogen durch Halogenirung, der anderen dagegen nicht.

Die Reaction von Adamkiewicz, die in dem Auftreten einer Rothfärbung auf Zusatz von conc. Schwefelsäure zu einer Eisessiglösung der betreffenden Substanz besteht, ist nach E. Salkowski[1]) auf das Vorhandensein einer Indol- oder Skatolgruppe zurückzuführen, nach v. Udransky[2]) eventuell auf das bei der Zersetzung durch die Säure gebildete Furfurol.

Da die Halogeneiweisskörper infolge ihrer Eigenfärbung bezw. auch ihres Halogengehalts keine sichere Reaction mit Eisessig und conc. Schwefelsäure geben, haben wir unsere Untersuchung auf die Spaltungstheile des nicht halogenirten Eiweisses beschränkt und dabei gefunden, dass der durch Säure fällbare Theil I die Adamkiewicz'sche Reaction nur schwach, der mit abs. Alkohol aus dem Filtrat von Theil I fällbare Theil II dagegen bedeutend intensiver zeigt. Demgemäss wäre der Skatol bezw. Furfurol liefernde Antheil hauptsächlich in Theil II vorhanden, vorausgesetzt, dass wir der Adamkiewicz'schen Reaction eine derartige Beweiskraft zuerkennen wollen.

VI. Molekulargrösse der Halogeneiweissverbindungen.

Die Verschiedenheit in der Höhe des Halogengehaltes der Eiweisskörper in gespaltenem und ungespaltenem Zustande spricht dafür, dass bei der alkalischen Spaltung, wie wir sie vorgenommen haben, eine erhebliche Verminderung der Molekulargrösse der gespaltenen Produkte gegenüber den ungespaltenen eingetreten ist. Der Halogengehalt der betreffenden Eiereiweiss- bezw. Caseïnpräparate war folgender:

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Ch. 12, 395. [2]) Das. S. 395.

	Ungespalten:	Gespalten:
J	6—7 %	13—15 %
Br	4—5 „	8—10 „
Cl	2—3 „	3,5— 4 „.

Hieraus ergiebt sich, dass, falls nur halogenfreie Theile abgespalten werden, der betreffende Eiweissrest, der hauptsächlich halogenhaltig ist und durch Säure ausgefällt werden kann, nur ein halb so grosses Molekulargewicht besitzen kann als der ungespaltene. Auch hinsichtlich anderer Spaltungsprodukte der Eiweisskörper, wie bei den Peptonen, bei Atmidalbumin u. s. w., lässt sich aus der Fähigkeit, Halogen zu substituiren, ein Schluss auf die Grösse des Moleküls ziehen; hierbei sei nochmals besonders auf das Verhalten des Myosins hingewiesen, das bei sorgfältiger Behandlung, um eine etwaige Spaltung zu vermeiden, ca. 11 % Jod aufnahm.

Das Verhältniss der Molekulargrösse der verschiedenen Eiweisskörper und ihrer Spaltungsprodukte lässt sich durch die Darstellung der völlig gesättigten Halogenverbindungen derselben feststellen, indem das Halogenbindungsvermögen mit zunehmender Spaltung gleichmässig zunimmt.

Weitere Untersuchungen zur thatsächlichen Bestimmung der Molekulargrösse der Halogeneiweisskörper und ihrer Spaltungsprodukte mit Hilfe der Lösungsmethoden haben wir nicht unternommen, da die zu erwartenden Resultate wenig zuverlässig erschienen. Bei Anwendung der kryoskopischen bezw. Siedemethode, die von verschiedenen Forschern[1]) zur Feststellung der Molekulargrösse der Eiweisskörper angewandt wurde, genügt schon eine kleine, kaum vermeidbare Beimengung eines anorganischen Salzes, um die Ergebnisse der betreffenden Untersuchungen gänzlich in Frage zu stellen. Auch die molekularvolumetrische Methode von J. Traube lässt hier im Stiche.

Berechnen wir unter der voll begründeten Annahme, dass zwei Atome Halogen in das Eiweissmolekül bei vollständiger Sättigung eintreten, die Molekulargrössen der betreffenden Körper, so erhalten wir folgende Werthe:

---

[1]) Vergl. C. Paal, Ber. 27, 1849; Sabanejeff, Journ. d. russ. phys. Ges. 1893. 11; Ciamician u. Zanetti, Atti d. R. Acc. 1892. 229; H. Schrötter, Wien. Mon. 14, 622.

	Jod:	Mol.-Grösse:
Eiereiweiss u. Caseïn	6—7 %	ca. 3600.
Myosin	11 %	ca. 2300.
Nucleïn	7 %	ca. 3600 u. ein abgesp. Rest.
Albumosen, Peptone u. andere Spaltungsprodukte	10 %—15 %	ca. 2540—1700.

Die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen dürften trotz ihres rein theoretischen Charakters auch einiges praktische Interesse bieten.

Wenn nämlich freies oder frei werdendes Halogen sich so leicht mit Eiweiss in neutraler oder schwach alkalischer Lösung umsetzt, wie wir gezeigt haben, und dabei zu Halogenwasserstoff- und Halogeneiweissbildung führt, so ist es von vornherein sehr wahrscheinlich, dass auch im Organismus da und dort sich solche Reactionen abspielen und Halogeneiweiss dann als ein intermediäres oder Endprodukt entsteht.

Dass dem in der That so ist, konnte der eine von uns dadurch nachweisen, dass er nach Eingabe von Jodnatrium in der Schilddrüse eine Vermehrung von Jodeiweiss, der Muttersubstanz des von Baumann entdeckten Jodothyrins, constatirte.[1])

Hier wird also im Körper Jod aus Jodalkali frei und setzt sich mit umgebenden Eiweiss — in unsrem Falle Toxalbumin — um unter Bildung von Jodeiweiss, das zunächst noch in der Schilddrüse verbleibt. Dieses Schilddrüsenjodeiweiss stellt gegenüber dem nicht jodirten Präparat eine entgiftete Substanz dar. Viele Gründe sprechen dafür, dass die mit der Jodirung einhergehende Entgiftung auf die Oxydationswirkung (Jodwasserstoffbildung) des Halogens zu beziehen ist.

Von diesen Beobachtungen ausgehend, haben wir mit Halogen reichlich substituirte, von anorganischem Halogen oder Halogenverbindungen freie Halogeneiweissderivate, die unter der Bezeichnung „Jod-“, „Brom-“ und „Chloralbacid“ neuerdings im Handel sind[2]), einer physiologischen Untersuchung unterworfen und dabei gefunden, dass jene Präparate,

[1]) F. Blum, „Ueber den Halogenstoffwechsel und seine Bedeutung für den Organismus“. Münch. med. Woch. Nr. 8, 9 u. 11. 1898.

[2]) Pharmaceutisches Institut von Ludwig Wilhelm Gans zu Frankfurt a. M.

die in der That frei von andersartigen Halogenbeimischungen sind, durch die Oxydationskräfte des Organismus derart zerlegt werden, dass sie dabei freies Halogen abgeben, aus dessen Einwirkung auf die Proteïnstoffe des Körpers wiederum viel Halogenwasserstoff und wenig Halogeneiweiss entstehen dürfte. Ersteres verlässt den Körper allmählich in Form seines Alkalisalzes[1]), während das letztere derselben Zersetzung anheimfällt, wie das Ausgangsmaterial. Dieser Prozess spielt sich so lange ab, bis kein Halogeneiweiss mehr vorhanden ist; die Nieren aber halten die Halogeneiweisskörper ebenso zurück, wie andere Eiweisssubstanzen. Dadurch kommt es zu einer vollen Ausnutznung des Halogengehaltes der Präparate, deren Eiweissnatur ihre Unschädlichkeit verbürgt.

Man muss also einerseits annehmen, dass überall, wo im Körper Halogen frei wird, neben Halogenwasserstoff Halogeneiweisskörper auftreten, die ihrerseits wieder, sobald sie in den Kreislauf gelangen, durch die oxydirenden Mittel des Organismus unter Abspaltung von Halogen abgebaut werden.

Unter diesen Gesichtspunkten beansprucht der Halogenirungsprozess und mit ihm die Halogeneiweisskörper als Halogenüberträger ein besonderes physiologisches und therapeutisches Interesse.

---

[1]) Schon Hofmeister (a. a. O.) hat nach Eingabe seines Jodalbumins Jodwasserstoff im Urin aufgefunden.

Zur Erinnerung an Rudolf Schmitt.

Ein treuer Mitarbeiter dieser Zeitschrift ist am 18. Februar dieses Jahres durch den Tod abgerufen worden. Ihm, dem langjährigen Freunde der Herausgeber des Journals f. prakt. Chemie gelten die nachfolgenden Zeilen.

Das Professoren-Collegium der technischen Hochschule zu Dresden, an der er nahezu ein viertel Jahrhundert gewirkt hat, widmete ihm einen Nachruf, der auch an dieser Stelle mitgetheilt werden soll, da er seiner eigenartigen, nachhaltigen Thätigkeit in Kürze gerecht wird:

„Rudolf Schmitt hat 23 Jahre hindurch unserer Hochschule angehört, und das Andenken an seine bedeutsame und höchst erfolgreiche Thätigkeit ist, obschon er seit einigen Jahren von seinem Lehramt zurückgetreten war, nicht nur unvergessen, sondern lebendig und fortwirkend geblieben. Ein hervorragender Forscher auf dem Gebiete der organischen Chemie ist er, obgleich rein wissenschaftlich thätig, mittelbar der Schöpfer grossartiger Industrieen geworden. Die grosse Zahl seiner Schüler verehrt in ihm einen unvergleichlichen Lehrer und Meister chemischer Wissenschaft.

An der Entwicklung unserer Technischen Hochschule hat er in selbstloser, eifrigster Hingabe und geistvoller Erkenntniss der grossen Ziele einen fördernden und maassgebenden Antheil genommen. Die dankbare Erinnerung an seine treue collegialische Gesinnung und seine mächtige Persönlichkeit wird in unserem Kreise nie erlöschen und stets in hohen Ehren gehalten werden."

Einigen Aufschluss über Rudolf Schmitt's frühere Entwicklung mögen die folgenden Mittheilungen geben, die ich der Güte der Familie und einiger seiner Freunde verdanke, zum Theil aus eigner Erinnerung geschöpft habe.

Rudolf Schmitt erblickte am 5. August 1830 das Licht der Welt in einem kleinen Pfarrhaus zu Wippershain im damaligen Kurhessen. Bald schon kam der Vater, als Prediger,

nach Ober-Gais bei Hersfeld und wieder einige Jahre später nach Allendorf (an der Landsburg). Die grosse Familie — Rudolf war das zweite Kind von acht Geschwistern — und der häufige Wechsel des Wohnortes brachten es mit sich, dass der Unterricht der Kinder grosse Schwierigkeiten und Opfer kostete. Der Vater selbst und ein Candidat der Theologie leiteten die ersten Schritte; sobald es anging, wurde der Knabe nach Marburg geschickt, um das dortige Gymnasium zu besuchen.

Seine Erinnerungen an diese in der kleinen Universitätsstadt a. d. Lahn verbrachte Schulzeit waren nicht ungetrübt; er pflegte diese Jahre als die schlimmsten seines Lebens zu bezeichnen. Der Mangel an häuslichem Behagen in der bescheidenen Pensionär-Wohnung mag an dieser Beurtheilung jener Zeit Schuld gewesen sein, wohl auch der länger, als erwünscht, ausgedehnte Aufenthalt im Gymnasium.

Nach bestandener Maturitätsprüfung (1853) begann er seine Studien in Marburg. Die im Abgangszeugniss vermerkte Absicht, Mathematik zu studiren, kam nicht zur Ausführung. Neben Experimental-Chemie und naturwissenschaftlichen Vorlesungen erscheinen theologische Fächer (Hebräisch, Römerbrief). Ein ernsteres Eindringen in letztere erfolgte jedenfalls nicht; denn allzu mächtig war Schmitt von dem Zauber, der von den Naturwissenschaften ausging, ergriffen worden. Hermann Kolbe, der seit 1851 in Marburg wirkte, übte auf ihn von Anbeginn seiner Studien einen dauernd bestimmenden Einfluss aus. Aus dem Verhältniss des Schülers zum Lehrer entwickelte sich eine echte, tief wurzelnde Freundschaft für das Leben.

Schmitt wurde nach einer Studienzeit von 8 Semestern auf Kolbe's Empfehlung i. J. 1857 Assistent von Hermann Fehling (in Stuttgart). Aus seinen gelegentlichen, mit gutem Humor durchsetzten Bemerkungen über diese Zeit war zu folgern, dass die Eigenart beider Chemiker ein längeres Zusammenarbeiten von vornherein nicht erwarten liess, da beide in ihrem Wesen gar zu viel Aehnlichkeit aufwiesen.

So sehen wir denn Schmitt bald wieder in Marburg als Assistent Kolbe's, welcher damals auf der Höhe seines Schaffens stand. In Ermanglung von anderen Hülfskräften war er,

als einziger Assistent, darauf angewiesen, die Experimentalvorlesungen vorzubereiten, beim Laboratoriumsunterricht zu helfen, den Betrieb zu überwachen und noch für eigene Arbeiten Zeit zu gewinnen. Ihn aus diesen Jahren emsigster Arbeit erzählen zu hören, war eine Freude; man erlebte ein Stück Geschichte der Chemie. Fiel doch in diese Zeit die erfolgreiche Erforschung der chemischen Constitution wichtiger Körperclassen aus dem Bereiche der organischen Chemie, z. B. der Oxy- und der Amidosäuren, die glückliche Prognose der secundären und tertiären Alkohole, sowie anderer Isomerien. Eine wachsende Zahl begabter, ja bedeutender Schüler belebte das kleine Laboratorium; mit Vielen trat Schmitt in nahe freundschaftliche Beziehungen, z. B. P. Griess, Lautemann, Alex. Saytzeff, J. Volhard u. A.

Seine eignen Arbeiten konnte er begreiflicher Weise — in Folge der grossen, an ihn gestellten Ansprüche — nur langsam fördern: erst i. J. 1861 gelangte er zur Promotion auf Grund seiner bekannten Abhandlung über die Sulfanilidsäure. — Die wichtigen Untersuchungen Kolbe's über die Salicylsäure wurden Anlass zu der Arbeit Schmitt's über „Derivate der Salicylsäure", mittelst welcher er die Venia legendi (1864) erhielt. Ueber diese und spätere Experimentaluntersuchungen ist weiter unten zu berichten.

Schmitt's Thätigkeit als Privatdocent erstreckte sich nur auf zwei Semester, im Frühjahre 1865 wurde er als Lehrer der Chemie an die höhere Gewerbeschule in Cassel berufen, an der im 3. und 4. Decennium unseres Jahrhunderts Fr. Wöhler und R. Bunsen gewirkt hatten. Kurz zuvor hatte er sich mit dem Gedanken getragen, eine Stellung in der Technik (bei Oehler) anzunehmen. Nun blieb er dem Lehrberufe treu. Cassel verliess er, einem Rufe an die Industrieschule zu Nürnberg folgend, i. J. 1869, um schon im folgenden Jahre die Professur in Dresden anzunehmen, der er sich 23 Jahre hindurch mit hingebendem Eifer, mit Einsetzung aller seiner Kräfte gewidmet hat.

Die Zeit in Cassel bot Schmitt ausgezeichnete Gelegenheit, seine Selbstständigkeit zu bethätigen. Da es an geeigneten Räumen fehlte, in denen chemisch gearbeitet werden konnte, setzte er die Einrichtung solcher durch und führte

einen regelmässigen praktisch-chemischen Unterricht ein. Jedoch sagten ihm die Verhältnisse der Schule, insbesondere ihrer Direktion, nicht zu. Man erzählt sich noch, dass er im Juni 1866 dem alten Direktor H. in seiner geraden, offenen Weise gesagt habe: „Eben sind die Preussen eingerückt, Ihre Stunde hat jetzt auch geschlagen!“

Trotz der unvollkommenen Einrichtung der engen Laboratoriumsräume und des Mangels an vorgerückten Schülern fallen in jene Zeit manche bedeutsame Arbeiten, über die noch zu berichten ist. — Grosse Sorgfalt und Mühe verwendete damals, wie späterhin, Schmitt auf die Experimentalvorträge und deren Vorbereitung, sowie auf die Erweiterung der Präparaten-Sammlung. Während einer Vorlesung (i. J. 1869) hatte er das Unglück, dass eine mit verflüssigtem Schwefelwasserstoff beschickte Glasröhre ihm in der Hand explodirte, wobei ein Glassplitter sein rechtes Auge zerstörte. — Trotz dieses schweren Missgeschickes verlor er niemals die Lust am Vorführen schwieriger Versuche während seiner Vorträge.

Von der kurzen Zeit in Nürnberg, wo er als Lehrer an der Industrieschule kaum warm wurde, ist nichts Besonderes zu berichten. Erst in Dresden kam sein Wirken zu voller Entfaltung; Dank dem Feuereifer, der ihn beseelte und sich auf die mit ihm Thätigen übertrug, entwickelte sich die dortige chemische Abtheilung zu hoher Blüthe. Schmitt's Einfluss ist wesentlich zu danken, dass bei dem Unterricht der Chemiker die wissenschaftliche Ausbildung in den Vordergrund gestellt wurde. Die Diplomprüfungen und die damit gegebenen hohen Ansprüche an die zu Prüfenden lassen diesen streng wissenschaftlichen Geist erkennen. — Bei allen Fragen, die sich auf die Neugestaltung der Dresdener Lehranstalt zum Polytechnicum (1871) und zur technischen Hochschule (1890) sowie auf die Entwicklung des Unterrichts bezogen, sehen wir ihn in erster Reihe thätig, ja er war in vielen Fällen die treibende Kraft.

Der Schwerpunkt seines Wirkens lag im Laboratorium. I. J. 1875 war dasselbe aus den engen Räumen der alten polytechnischen Schule nach seinen Plänen in den licht- und luftvollen Neubau des „Polytechnicums“ verlegt worden. Hier, in den Arbeitssälen, sowie im Hörsaal entfaltete Schmitt als

Lehrer seine unvergessene Thätigkeit. Eigne Experimentalarbeit und Ausbildung seiner Schüler: das waren die wichtigsten Aufgaben, die ihn beschäftigten.

Dadurch, dass Schmitt seine ganze Kraft dem Lehr- und Forscherberufe widmete, erklärt es sich, dass er literarischer Bethätigung abgeneigt war. Wie schwer hielt es doch, ihn zur Veröffentlichung selbst wichtiger Beobachtungen zu bringen! Seine schönen Versuche über Nitro- und Amidophenole wurden nicht durch ihn selbst, sondern in Kekulé's Lehrbuch als Privatmittheilung veröffentlicht: und sehr viele von ihm angeregte, von Schülern durchgeführte Arbeiten sind, trotz ihres Werthes, nicht bekannt geworden oder auch durch Andere später zur Ausführung gelangt.

Die weitaus meisten Experimental-Untersuchungen Schmitt's betreffen Körper aus dem Bereiche der sogen. aromatischen Verbindungen. Nur einige wichtige Versuche, die Säuren der Fettreihe zum Gegenstande haben, stammen aus der Marburger Zeit und tragen den Stempel der Anregung Kolbe's an sich, sind auch z. Thl. mit ihm gemeinsam ausgeführt worden. — Es handelte sich darum, die Constitution der organischen Säuren und ihren Zusammenhang mit der Kohlensäure festzustellen. So gelang beiden Forschern der Nachweis[1]), dass feuchte Kohlensäure sich mittelst Kaliums in Ameisensäure überführen lässt.

Im Jahre zuvor (1860) hatte Schmitt[2]) die einfachen Beziehungen der Bernsteinsäure zu Aepfelsäure und zu Weinsäure klar gelegt, und zwar durch Ueberführng dieser beiden in Bernsteinsäure mittelst Jodwasserstoff. Durch diese Arbeit wurde die von Kolbe früher ausgesprochene Vermuthung, dass jene seit langer Zeit bekannten Pflanzensäuren Oxy- und Dioxybernsteinsäure seien, zur Gewissheit.

Die Untersuchungen, welche Schmitt seit 1858 beschäftigt hatten, wurden in seiner Doktordissertation i. J. 1861 zusammengefasst unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntniss der Sulfanilidsäure und der Amidophenylschwefelsäure“[3]) (Marburg

[1]) Ann. Chem. 119, 251 (1861). [2]) Das. 114, 106.
[3]) Ann. Chem. 120, 129.

bei Pfeil). Durch die classischen Untersuchungen A. W. Hofmann's über Anilin und seine Abkömmlinge, durch Gerhardt's, Laurent's u. A. Versuche über Phenol und seine Derivate war das Interesse auf diese Körperclassen gelenkt worden. Im Kolbe'schen Laboratorium war besonders der Uebergang von Amido- in Oxy-Verbindungen Gegenstand eifriger Forschungen, welche bekanntlich zu der folgenreichen Entdeckung der Diazoverbindungen führten (P. Griess).

Auf gleichem Gebiete sehen wir Schmitt thätig. In der genannten Arbeit bilden zwei isomere Säuren, die von Gerhardt entdeckte Sulfanilsäure und die von Laurent durch Reduction der Nitrobenzolsulfonsäure erhaltene Amidophenylschwefelsäure den Ausgangspunkt zu weiteren Versuchen. Den damaligen Ansichten Kolbe's entsprechend, ist Schmitt geneigt, die erstere als die wahre Sulfanilidsäure, die zweite als Amidobenzolschwefelsäure zu betrachten, nach heutiger Schreibweise:

1. $SO_2\begin{matrix}OH\\NHC_6H_5\end{matrix}$ 2. $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\SO_2OH\end{matrix}$.

Nach einer gründlichen Bearbeitung der Sulfanilidsäure beschreibt er eingehend die Einwirkung von Brom auf dieselbe, entdeckt die Diazosulfanilsäure, die später für die Technik der Azofarbstoffe so wichtig geworden ist, führt sie in Oxyphenylschwefelsäure über. Der Schluss der Abhandlung lässt erkennen, dass Schmitt selbst durch die Deutung der Constitution beider Amidosäuren nicht befriedigt ist. Gerade die Umwandlung der Sulfanilsäure in ihre Diazoverbindung war mit seiner Auffassung nicht leicht in Einklang zu bringen.

Seine Habilitationsschrift „Ueber einige neue Derivate der Salicylsäure" (Marburg, Pfeil) bewegt sich in ähnlichen Bahnen, wie die obige Arbeit. Die (Para-) Amidosalicylsäure, von ihm zuerst dargestellt, wird mit ihren Salzen genau beschrieben, ebenso werden die daraus hervorgehende Diazosalicylsäure und deren Umsetzungsprodukte gekennzeichnet. Das durch Erhitzen der Amidosalicylsäure erhaltene Oxyanilin (Paraamidophenol) sollte später zum Ausgangspunkt wichtiger Beobachtungen werden.

Die im Anschluss an diese Abhandlung von Schmitt aufgestellten Thesen sind charakteristisch; sie lassen einmal den bestimmten Einfluss Kolbe's auf seine Gedankenrichtung erkennen[1]), aber auch eigne Beschäftigung mit Problemen. So zeigt die These IV „Das Tyrosin ist ein Derivat der Salicylsäure" das Interesse an der chemischen Natur dieser aus Eiweissstoffen hervorgehenden Verbindung. Die mit Nasse i. J. 1865 veröffentlichten Versuche[2]) bezweckten, die Constitution des Tyrosins aufzuklären. Aus seiner Spaltung in Kohlensäure und vermeintliches Aethylamidophenol glaubten sie dasselbe als Aethylamidosalicylsäure[3]) ansprechen zu können. Die auf Grund dieser Annahme versuchte Synthese des Tyrosins aus Jodsalicylsäure und Aethylamin gelang jedoch nicht. Auf Schmitt's Anregung entstand G. Beyer's Arbeit: „Ueber einige Derivate des Tyrosins" (Marburg 1866).

In die Jahre 1866—1869 fallen seine Untersuchungen über die isomeren Nitrophenole[4]), die ihnen entsprechenden Amidophenole[5]) und über die Diazophenole, welche er im Verein mit Cook[6]), sowie mit L. Glutz[7]) näher untersuchte. Diese und ähnliche Verbindungen erregten immer von Neuem sein Interesse, wie spätere Arbeiten dies erkennen lassen.

Mit Hülfe von Diazokörpern gelang es ihm und v. Gehren[8]), die ersten aromatischen Fluor-Verbindungen, Fluorbenzoë-

---

[1]) Die These II lautet: „Die Begriffe anorganischer und organischer Chemie beruhen nicht auf einer durch die Natur gegebenen Unterscheidung." These V: „Beim ersten Unterricht in der praktischen Chemie ist der Gebrauch von analytischen Tafeln bei der qualitativen Analyse nicht zu empfehlen."

[2]) Ann. Chem. **133**, 211.

[3]) In der That wurde durch spätere Versuche von Erlenmeyer und Lipp (1883) nachgewiesen, dass Tyrosin anders constituirt, nämlich p-Oxyphenylalanin, ist: $C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH_2CH(NH_2).COOH\end{matrix}$; sein Spaltungsprodukt hat man als p-Amidoäthylphenol: $C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH_2.CH_2NH_2\end{matrix}$ aufzufassen.

[4]) Kekulé's Lehrb. d. organ. Chemie **3**, 292. [5]) Das. S. 313.

[6]) Ber. **1**, 67. [7]) Das. **1**, 66 u. 166; **2**, 51.

[8]) Dies. Journ. [2] **1**, 394 (1870).

säuren, Fluorbenzol darzustellen. In diesen und ähnlichen Fällen wurde die Reactionsfähigkeit der Diazokörper in glücklichster Weise ausgenützt, um zu neuen wichtigen Verbindungen zu gelangen.

In dem 1. Jahrzehnt, das Schmitt in Dresden verlebte, hat er zwar viele Experimental-Untersuchungen, zumal in Gemeinschaft mit Schülern, gefördert, aber nur zum geringen Theil veröffentlicht.

Um die wichtigeren dieser Arbeiten herauszugreifen, sei an die mit Bennewitz[1]) erforschte Umwandlung des p-Amidophenols durch Chlorkalk erinnert. Wurde auch die Constitution des interessanten Produktes dieser Umsetzung erst auf Grund späterer Arbeiten von Hirsch[2]), sodann von Schmitt und Andresen[3]) richtig gedeutet, so ist doch der Werth dieser Untersuchung ein grosser dadurch, dass die eigenthümliche — zugleich chlorirende und oxydirende Wirkung des Chlorkalkes auf stickstoffhaltige, organische Verbindungen festgestellt wurde. Das wichtige Gebiet der Chinonchlorimide war damit erschlossen worden.

Die Beobachtung des Ueberganges von Anilin in Azobenzol[4]) mittelst Chlorkalks entsprang der Voraussetzung, dass sich durch Wechselwirkung von letzterem und Aminen Azoverbindungen bilden sollten. — Im Zusammenhange mit diesen Arbeiten stehen die mit A. Goldberg[5]) ausgeführten Versuche, die Rolle des Chlorkalks bei der Bildung von Chloroform aus Alkoholen aufzuklären; in der That gelang es, durch den Nachweis von Zwischenprodukten (Acetalderivaten) die verwickelte Reaction verständlich zu machen.

Während diese und andere Arbeiten Schmitt's und seiner Schüler sich meist mit den Umsetzungen von Amidoverbindungen in Azo- und Diazokörper[6]) und mit diesen selbst befassten, trat etwa seit 1883 die Classe der Phenol-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 8, 1.

[2]) Ber. 13, 1903.

[3]) Dies. Journ. [2] 23, 435; 24, 426. [4]) Das. 18, 195.

[5]) Das. 19, 393 u. Goldberg, das. 24, 97.

[6]) Vergl. auch Schmitt u. Moehlau, das. 18, 198, sowie Schmitt u. Mittentzwei, das. S. 192.

carbonsäuren in den Vordergrund des Interesses. Ihre Entstehungsweisen und Umsetzungen bildeten fortan den Gegenstand der eifrigsten Forschung für Schmitt und seine Schüler.

Die auf seine Anregung von W. Hentschel[1]) ausgeführten Versuche über „phenylirte Kohlensäureäther und ihre Ueberführung in Salicylsäure" waren die Vorläufer der wichtigen Arbeiten Schmitt's, die zur völligen Aufklärung der Entstehung von Salicylsäure aus Phenolnatrium führten. Hentschel wies auf die muthmassliche Bildung von phenylkohlensaurem Natrium: $CO\begin{cases}OC_6H_5\\ONa\end{cases}$ aus Phenolnatrium und Kohlensäure hin und zeigte die glatte Umsetzung von Aethern der Phenylkohlensäure mit Natriumalkoholaten in salicylsaures Natrium und Phenetole. — Schmitt[2]) führte dann in seiner schönen Untersuchung: „Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure-Synthese" den sichern Nachweis, dass das erste Produkt der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium phenylkohlensaures Natrium ist, das sich unter günstigen Bedingungen bei 120°—130° in salicylsaures Natrium umlagert, gemäss der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}OC_6H_5\\ONa\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}.$$

Aus seinen erfolgreichen Versuchen, bei denen er von R. Seifert in wirksamster Weise unterstützt war, entwickelte sich das, auf der Verwendung flüssiger Kohlensäure beruhende Verfahren, welches seither in grossem Maassstabe technisch ausgeübt worden ist. — Diese glückliche Vereinfachung der Salicylsäure-Synthese hatte auch auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Arbeit weittragende Folgen: eine grosse Zahl von Phenolcarbonsäuren wurde nach diesem nämlichen Verfahren erzielt und so der gründlichen Erforschung zugänglich gemacht, auch die technische Verwerthung eines Theiles derselben angebahnt. Aus der Reihe der Untersuchungen, die sich an die von Schmitt anschlossen und von ihm ausgeführt oder angeregt wurden, sei nur an einige erinnert: Ueber o-Oxy-

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 39 (1883). [2]) Das. 31, 397.

chinolincarbonsäuren[1]), p-Oxychinolincarbonsäuren[2]), Naphtolcarbonsäuren[3]), Brenzcatechincarbonsäure.[4])

Auch die merkwürdige, von R. Seifert[5]) festgestellte Bildung des malonanilsauren Natriums aus Acetanilid-Natrium und Kohlensäure gehört hierher.

Die kurze Notiz über die Bildung von propionsaurem Zink[6]) aus Zinkäthyl und flüssiger Kohlensäure (bei 150°) sei, im Anschluss an die eben genannten Arbeiten, noch erwähnt.

Dass sich in der chemischen Literatur noch manche Arbeiten finden, die aus Schmitt's Laboratorium, von ihm angeregt und gefördert, stammen, liegt — Angesichts seiner unermüdlichen Lehr- und Forscherthätigkeit — auf der Hand. Gar viele dieser Untersuchungen sind aber, in Folge seiner Abneigung gegen Veröffentlichung nicht völlig abgeschlossener Arbeiten, unbekannt geblieben oder, als Inauguraldissertationen, nur einem kleinen Theil der Fachgenossen zugänglich gemacht worden.

Schmitt hat bei seinen chemischen Forschungen in erster Linie die Förderung der Wissenschaft im Auge gehabt, jedoch auch die Verwerthung mancher Beobachtungen und Ergebnisse für die Technik berücksichtigt. Schon eine seiner ersten an die Oeffentlichkeit gelangten Arbeiten betraf die mit H. Kolbe gemachte Entdeckung der Rosolsäure[7]) aus roher Carbolsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure; dieser Farbstoff wurde längere Zeit nach diesem Verfahren technisch gewonnen. Dass die Fabrikation der Salicylsäure durch seine wissenschaftlichen Forschungen einen kräftigen Anstoss erhielt, wurde oben erwähnt.

Durch seine Stellung, als Mitglied der technischen Deputation, blieb Schmitt in dauernder, enger Fühlung mit der chemischen Industrie, die theils mittel-, theils unmittelbar seiner gutachtlichen Thätigkeit, sowie seinem experimentellen Eingreifen viel zu verdanken hat. Diese Seite seines Schaffens

---

[1]) Schmitt u. Engelmann, Ber. 20, 1217.
[2]) Schmitt u. Altschul, das. S. 2695.
[3]) Schmitt u. Burkard, das. S. 2695.
[4]) Schmitt u. Hähle, dies. Journ. [2] 44, 1.
[5]) Ber. 18, 1358.
[6]) Dies. Journ. [2] 42, 568.
[7]) Ann. Chem. 119, 169 (1860).

entzieht sich begreiflicher Weise der genauen Kenntniss; reiche Früchte desselben sind aber manchem Betheiligten in den Schooss gefallen. —

In der letzten Zeit seines arbeitsreichen Lebens fühlte Schmitt die Last des Alters früher, als den Jahren entsprach. Der Lehrberuf wurde ihm gar schwer, so dass er schliesslich den Entschluss, sein Amt niederzulegen, nicht mehr zurückdrängen konnte. Schon i. J. 1891 hatte er die ihm durch das Vertrauen seiner Collegen zu Theil gewordene Wahl zum Rector der technischen Hochschule aus Gesundheitsrücksichten ablehnen müssen.

Der Verfasser dieser Skizze hat lange Zeit nahe Beziehungen zu dem ihm theuren Mann gepflegt: Beziehungen, die durch das Band, das Jeden von Beiden mit dem gemeinsamen Lehrer, H. Kolbe, verknüpfte, sich von Jahr zu Jahr inniger gestalteten. Der in seinem Innern aufgehäufte reiche Schatz zuverlässigster edelster Gesinnungen, treuer Hingabe an seine Freunde, feuriger Begeisterung für seine Wissenschaft und seinen Lehrberuf kam Allen zu Gute, die ihm nahe standen und sein Vertrauen besassen.

Wie in seinen Aeusserungen überaus lebhaft, ja überströmend, so war er fast allzu freigebig mit den Gaben und Gütern seines Innern, wenn er dieselben gleichgestimmten Seelen mittheilen konnte.

Diese hochgehende Stimmung hatte naturgemäss auch Gegenströmungen und Wallungen zur Folge, die sich entweder in einer pessimistischen Auffassung oder in leidenschaftlicher Erregung und Ueberstürzung geltend machten. Aber solche dumpfe Schwüle oder kräftige, luftreinigende Gewitter hielten meist nicht lange an, sondern wichen einer gleichmässigen Stimmung. Wer Schmitt nur oberflächlich kannte, war wohl geneigt, ihn wegen seines oft polternden Wesens für unberechenbar zu halten; jeder aber, der ihm nahe kommen durfte, hat bald erfahren, welche Goldgrube in seinem Innern verborgen war.

Ein Zug, der sein Leben seit den Universitätsjahren beherrschte, war die tiefe Verehrung für seinen Lehrer Kolbe, der selbst ihm in treuester Freundschaft zugethan war. Auch

durch lebhafte Meinungsverschiedenheiten, die zuweilen zu explosivem Ausdruck gelangten, wurde an diesem schönen Verhältnisse nichts geändert.

Alte Freunde Schmitt's und seine zahlreichen Schüler wissen, was sie an ihm gehabt, wieviel sie mit seinem Hinscheiden verloren haben.

Die letzten Lebensjahre — er trat am 1. October 1893 in den Ruhestand — waren leider stark getrübt durch schlechte Gesundheitsverhältnisse, durch rasche Abnahme seiner Kräfte. Obwohl er ein behagliches, ländliches Heim (in Radebeul bei Dresden) gefunden hatte, wo er seiner Familie und diese ihm lebte, konnte er sich in Folge körperlicher Störungen der Ruhe und des Behagens nicht erfreuen, die ihm nach dem Leben voll Mühe und Arbeit so sehr zu gönnen waren. Von Jahr zu Jahr verminderte sich das früher so feurige Interesse an der Wissenschaft und an Allem, was damit zusammenhing; die Arbeitslust, die ihn sonst beherrscht und getrieben hatte, war gänzlich geschwunden. Der Tod befreite ihn am 18. Februar 1898 von den schweren Banden, die ihm das Leben zuletzt auferlegt hatte. —

In der Erinnerung Aller, die Rudolf Schmitt gekannt haben, ist ihm eine bleibende Stätte gesichert. Die ihm nahe gestanden haben, können die Lücke, die sein Tod gerissen hat, niemals verschmerzen. Aber in ihrem Herzen lebt seine grosse Persönlichkeit fort, mit allen ihren Eigenschaften, den offen zu Tage tretenden und den im Innern waltenden Eigenthümlichkeiten, als ein geistiges *monumentum aere perennius.*

Ernst von Meyer.

Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile;

von

O. Hesse.

Zweite Mittheilung.

Im Anschluss an meine erste Mittheilung über Flechten und deren charakteristischen Bestandtheile[1]) erlaube ich mir die folgende Mittheilung über diesen Gegenstand zu publiciren, welche sich auf die a. a. O. S. 235 bezeichneten Flechten erstreckt.

Parmelia perlata (L.) Ach.
= *Imbricaria perlata* Körber.

Diese häufig vorkommende Flechte wurde in früherer Zeit in zwei Varietäten abgetheilt, nämlich in var. ciliata DC., deren Thalluslappen am Rande mit langen schwarzen Wimpern versehen sind, und in var. sorediata (Schaerer), deren Lappen am Rande zahlreiche grauweisse Soredien tragen. Inzwischen ist aber diese Flechtenart in mehrere neue Species zerlegt worden, die sich zum Theil auf chemische Reactionen basiren, welche sie zeigen. So zerlegt Nylander die Parmelia perlata in vier Arten, nämlich in P. perforata (L.) Nylander, deren Lager durch Aetzkali intensiv rostroth gefärbt wird, in P. olivaria (Nyl.) = P. perlata var. olivetorum Ach. ex parte = Imbricaria olivetorum Arnold, deren Markschicht mit Chlorkalk sich röthet, während Aetzkali keine Wirkung, wenigstens keine färbende, darauf ausübt, in P. cetraroides Nyl., deren Lager oder Markschicht nicht von Chlorkalk oder Aetzkali verändert wird und ebenso P. perlata (L.) Nylander, die sich von der vorigen nur dadurch unterscheidet, dass deren Spermatien keine Einschnürung zeigen.

Zopf[2]) hat mehrere dieser angeblichen Arten untersucht und will in P. olivaria neben Atranorin Erythrin gefunden haben, welches die Rothfärbung der Markschicht dieser Flechte

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 232.
[2]) Ann. Chem. 288, 70; 297, 276—280.

durch Chlorkalklösung bedingen soll; ferner fand derselbe in P. perforata (L.) Nyl. neben Atranorin Salazinsäure und endlich in P. perlata (L.) Nyl. angeblich neben Atranorin Hämatommsäureäthylester.[1]) Meine Untersuchungen dieser Flechte ergaben das Folgende:

A) Flechten von Bäumen in Stuttgarter Gegend.

Dieselbe enthielt nur Atranorin, das durch seinen Schmelzpunkt, seine Form und Löslichkeit und durch seine Bildung von Physciol und Betorcinolcarbonsäuremethylester beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° erkannt wurde.

B) Flechte von amerikanischen Chinarinden.

Die Untersuchung dieser Flechte, welche an einem andern Orte[2]) schon mitgetheilt wurde, ergab neben Usninsäure reichliche Mengen von Atranorin und etwas Vulpinsäure.

C) Flechte von javanischen Chinarinden.

Diese Flechte war im Ganzen genommen der vorigen gleich. Da ich aber erst nach Abschluss der Untersuchung der letzteren Flechte mit der betreffenden Nylander'schen Artenabgrenzung bekannt wurde, so habe ich jetzt die aus Java erhaltene Flechte in fraglicher Richtung noch geprüft. In der That liessen sich Exemplare unterscheiden, welche einen mehr grauen Thallus hatten, von solchen mit grünlichgrauem Thallus, ohne dass jedoch ermittelt werden konnte, wo die eine Art, wenn wirklich mehrere Arten vorhanden gewesen sein sollten, aufhörte und wo die andere begann. Nicht besser gestaltete sich diese Frage, als die Färbung mit Chlorkalklösung als Merkmal dienen sollte. Zwar wurde im Allgemeinen beobachtet, dass die Exemplare mit grauem Thallus keine Fär-

[1]) Zopf nennt diesen Ester Hämatommsäure. Vergl. S. 289 u. 291.

[2]) Ann. Chem. 284, 173. Der fragliche Körper wurde an dieser Stelle Parmelin genannt, da er in mehreren Stücken, z. B. dem Schmelzpunkt, nicht mit dem Atranorin, worüber damals nur die Angaben von Paternò vorlagen, übereinstimmte und daher für neu gehalten. Nachdem ich aber das Atranorin aus *Cladonia rangiformis* zum Vergleich heranzog, wurde die Identität beider sofort erkannt und darüber auch im Neuen Handwörterbuch der Chemie 6, 1121 berichtet. Die spätere bezügliche Bemerkung von Zopf (Ann. Chem. 295, 299) war somit gegenstandslos.

bung mit Chlorkalklösung zeigten, während die mit grünlichgrauem Thallus ohne Ausnahme sich damit färbten, allein es fanden sich auch Exemplare vor, welche sich stellenweise mit Chlorkalk rötheten, während sie an andern Stellen damit keine Färbung gaben. Damit ist aber doch wohl dargethan, dass eine Trennung dieser Flechte in P. olivaria und etwa in P. perlata nicht zulässig ist. Der Nachweis, ob sich ein Exemplar dieser Flechte färbte oder nicht färbte, wurde in der Art ausgeführt, dass mit einem scharfen, spitzigen, mit Chlorkalklösung befeuchteten Glasstab die obere Thallusschicht durchbrochen und die Markschicht angeritzt wurde, die sich dann gegebenen Falls röthete. Indem nun die einzelnen Exemplare an mehreren Stellen in solcher Weise geprüft wurden, gelang es zwar, einige darunter zu finden, die durchaus keine Rothfärbung zeigten, während wieder andere diese Färbung besonders stark gaben, allein bei der Extraction der Flechte der ersteren Art wurde gleichwohl eine gewisse, wenn auch sehr kleine Menge färbender Substanz erhalten, so dass sich die vermeintlichen beiden Arten hinsichtlich ihrer Bestandtheile nur in qnantitativer Beziehung von einander unterscheiden würden.

Wird diese Flechte mit Aether extrahirt, so scheidet dieser derbe, farblose Prismen ab, welche aus Atranorin bestehen. Die davon getrennte Aetherlösung wird nun mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, wobei eine mehr oder weniger starke Abscheidung von lecanorsaurem Kalium stattfindet. Nach 12 Stunden wird die Aetherlösung von dieser Ausscheidung getrennt und nach Bedarf noch ein oder zwei Mal mit einer neuen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, wodurch ein etwaiger Rückhalt von Lecanorsäure noch gewonnen werden kann. Aus dem Lecanorat wird die Säure durch Salzsäure abgeschieden und in bekannter Weise gereinigt. Bezüglich des Näheren über diese Säure s. S. 264. Der Gehalt dieser Flechte von Lecanorsäure wurde in der grauen Varietät zu etwa 0,5%, in der andern zu 18,9% ermittelt. Diese grosse Menge von Lecanorsäure, welche diese Flechte zu bilden im Stande ist, und welche ganz besonders in der Markschicht dieser Flechte enthalten ist, verursacht die Rothfärbung derselben durch Chlorkalk; in dem Maasse, als dieser Gehalt zurücktritt, lässt auch diese Färbung an Intensität

nach und tritt überhaupt nicht ein, wenn die Flechte an der Prüfungsstelle frei oder nahezu frei von dieser Säure ist.

Berücksichtigt man den nicht unbedeutenden Gehalt dieser Flechte an Atranorin, so darf fragliche Flechte als diejenige bezeichnet werden, welche nach den bisherigen Untersuchungen den grössten Gehalt an „Flechtenstoffen" zeigt oder zu bilden im Stande ist.[1])

Wie oben angeführt, beobachtete Zopf ebenfalls die Rothfärbung dieser von ihm unter dem Namen Parmelia olivetorum angeführten Flechte durch Chlorkalk und glaubt, in dem färbenden Stoffe Erythrin erkannt zu haben. Bei genauerer Untersuchung dürfte sich aber wohl jener färbende Stoff als Lecanorsäure erweisen.

Wurde die Aetherlösung, aus welcher in obiger Weise die Lecanorsäure beseitigt war, destillirt, so blieb ein krystallinischer Rückstand zurück, der in der Hauptsache aus Atranorin mit etwas Pflanzenwachs bestand, welch' letzteres durch Aufkochen mit etwas Petroläther und Filtriren der heissen Lösung leicht beseitigt werden konnte.

In einem Falle, in welchem es sich offenbar um eine Chinarinde aus einer andern Plantage und somit um eine P. perlata von einer andern Lokalität handelte, wurde jedoch in dem in Petroläther ungelöst gebliebenen Atranorin noch ein Körper bemerkt, der daraus durch Aufkochen mit Alkohol zu gewinnen war. Wurde die heisse alkoholische Lösung mit wenig heissem Wasser vermischt, so schied sich eine reichliche Krystallisation von diesem Körper, den ich Perlatin nennen möchte, und etwas Atranorin aus, welch' letzteres dann durch Digestion mit einer wässrigen Lösung von Kaliummonocarbonat beseitigt werden konnte, während das Perlatin als darin unlöslich zurückblieb. Durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol liess sich dann das Perlatin rein gewinnen.

Dasselbe bildet blassgelbe, lange, sehr spröde Prismen, welche wasserfrei sind und daher bei 120° keinen Verlust zeigen. Von der bei 120° getrockneten Substanz gaben:

---

[1]) Auch bei Parm. perlata auf Chinarinden aus Britisch-Indien finden sich, wie ich erst unlängst beobachten konnte, die gleichen Verhältnisse vor.

0,203 Grm. 0,4875 Grm. CO_2 und 0,0955 Grm. H_2O.
0,216 Grm. gaben nach Zeisel's Verfahren 0,269 Grm. AgJ.

Hieraus ist die Formel $C_{21}H_{20}O_7 = C_{19}H_{14}O_5(OCH_3)_2$ für das Perlatin abzuleiten:

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,62	65,49 %
H	5,20	5,22 „
OCH_3	16,57	16,42 „.

Das Perlatin löst sich leicht in Aether, heissem Alkohol und Eisessig, wenig in Chloroform. Seine alkoholische Lösung reagirt neutral und färbt sich mit wenig Eisenchlorid dunkelbraunroth. In Sodalösung und Kaliummonocarbonat löst es sich nicht, wohl aber in verdünnter Aetzkalilösung. Mit starker Jodwasserstoffsäure erhitzt, bildet es Jodmethyl, während sich nun aus der Reactionsflüssigkeit beim Erkalten Norperlatin in zarten, blassgelben Nadeln abscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem heissem, Alkohol unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wird. Dasselbe bildet kleine, zarte, blassgelbe Nadeln, welche sich leicht in Aether und starkem Alkohol, wenig in verdünntem Alkohol und in Chloroform lösen. Seine alkoholische Lösung reagirt ebenfalls neutral; sie giebt mit wenig Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung, mit Chlorkalklösung eine blutrothe Färbung, welch' letztere jedoch auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung verblasst, bis die Lösung fast farblos erheint. Gegen 250° beginnt es sich zu bräunen, sublimirt von 250° an und schmilzt bei 274°. Wird es in einem Probirglas rasch erhitzt, so sublimirt es in weissen Nadeln ohne merkliche Zersetzung. Ammoniak löst es leicht; diese Lösung giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, dagegen mit Bleizuckerlösung eine schwache flockige Fällung. In Kalilauge und Kaliummonocarbonatlösung löst es sich leicht und wird daraus durch Säuren in weissen Flocken gefällt. Auch in Kaliumbicarbonatlösung löst es sich etwas.

Die kleine Menge von Perlatin, welche ich aus fraglicher Flechte bis jetzt abscheiden konnte, gestattete mir noch nicht, so viel von dem Norperlatin darzustellen, um auch dessen Formel und Natur zu ermitteln. Indessen scheint aus allem hervorzugehen, dass das Norperlatin keine Säure ist, also keine

COOH-Gruppe enthält, dagegen zwei Hydroxylgruppen, sodass demselben wahrscheinlich die Formel $C_{19}H_{14}(OH)_2O_5$ zukommt.

Parmelia physodes (L.) Ach. = *Parmelia ceratophylla* (Wallroth) = *Imbricaria physodes* Körber.

Von dieser Flechte, welche in mehreren Formen auftritt, kommt hier nur die Form: vulgaris Körber in Betracht, welche ich in der Nähe von Feuerbach auf Fichten sammelte. Früher schon hatte ich[1]) aus dieser Flechte, welche damals hauptsächlich von Birken stammte, das in Aether leicht lösliche Ceratophyllin erhalten, während vordem Gerding[2]) aus derselben das Physodin dargestellt hatte. Da über die Eigenschaften etc. dieser beiden Körper nur wenig bekannt war, so war dies die Veranlassung für mich, auch diese Flechte einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen.

Die Aetherlösung schied nun bei fraglicher Extraction eine reichliche, fast weisse Krystallisation A ab, die zunächst getrennt wurde. Die Mutterlauge hiervon wurde mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat (B) geschüttelt und endlich der Aether verdunstet, wobei ein fettig anzufühlender Rückstand C hinterblieb.

Die Ausscheidung A bestand aus Atranorin und Caprarsäure, welche leicht durch Kaliumbicarbonatlösung getrennt werden konnten, wobei das Atranorin zurückblieb.

Die Lösung B wurde mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, der bei der Destillation ein Gemenge von Caprarsäure und Physodsäure zurückliess, welche durch Strontianwasser getrennt wurden, wobei die Physodsäure in Lösung, die Caprarsäure aber, sowie etwas färbende Substanz ungelöst blieben.

Der Rückstand C wurde in heissem Aceton gelöst und mit heissem Wasser bis zur milchigen Trübung vermischt. Es schied sich eine dunkelgrüne, ölige Masse ab. Nachdem sich die Lösung geklärt hatte, wurde dieselbe durch Abgiessen von der schmierigen Abscheidung getrennt und bei gelinder Wärme

[1]) Ann. Chem. 119, 365.
[2]) Centr. 1856, S. 684.

verdunsten gelassen. In dem Maasse, als sich das Aceton verflüchtigte, schied sich eine von mir Physol genannte Substanz als gelbliche, ölige Masse ab.

Bezüglich des Näheren über Atranorin s. dies. Journ. [2] 57, 280 und über Caprarsäure unter Parmelia caperata.

Physol.

Dieser alkoholartige Körper[1]) macht in der Hauptsache die vorerwähnte Fraction C aus. Bezeichnete Fraction wird behufs der Gewinnung des Physols in Aether gelöst, diese Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, um die vorhandene amorphe Physodsäure zu entfernen, und endlich mit Thierkohle behandelt. Durch letztere Behandlung wird die Lösung ziemlich entfärbt, sodass beim Verdunsten derselben das Physol als ein schwach gelbes Oel zurückbleibt, welches schliesslich im Exsiccator zu einer bräunlichgelben, festen Masse austrocknet, die beim Zerreiben ein gelbliches Pulver giebt.

0,2275 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,581 Grm. CO_2 und 0,145 Grm. H_2O.

Hieraus folgt für das Physol die Formel $C_{20}H_{24}O_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,76	69,65 %
H	6,97	7,08 „.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung mittelst des Siedeverfahrens von Beckmann wurden 15 Grm. Aether und 0,225 Grm. Substanz angewandt und eine Erhöhung des Siedepunkts um 0,079° erzielt, woraus M = 400 folgt, während die obige Formel 342 verlangt.

Das Physol löst sich leicht in Aether, Chloroform und Alkohol; letztere Lösung reagirt neutral und giebt mit wenig Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung mit einem deutlich erkennbaren bläulichen Stich, welch' letzterer namentlich bei sehr verdünnter Physollösung bemerklich wird. Chlorkalklösung färbt die alkoholische Physollösung zunächst intensiv roth, dann braunroth und auf weiteren Zusatz hellgelb. In Kalium-

[1]) Ber. 30, 1986 wurde dieser Körper als amorphe Flechtensäure angeführt. Das Resultat der inzwischen ausgeführten Untersuchung dieses Körpers berechtigt zu der Annahme, dass hier ein alkoholartiger Körper vorliegt.

bicarbonatlösung ist es unlöslich, dagegen löst es sich sowohl in Kaliummonocarbonatlösung wie in Ammoniak. Werden diese Lösungen sofort mit Salzsäure übersättigt, so fällt das Physol in fleischfarbenen Flocken aus. Bleiben jedoch diese Lösungen längere Zeit an der Luft stehen, so färben sich dieselben bald braun. Das Gleiche ist der Fall bei der Auflösung dieser Substanz in verdünnter Kalilauge. Mit Jodwasserstoffsäure entbindet es beim Erhitzen kein Jodalkyl. Das Physol beginnt bei 90° zu sintern, fliesst aber erst bei etwa 145° und beginnt wenige Grade höher zu schäumen.

An der Luft nimmt seine alkoholische Lösung allmählich Sauerstoff auf und verwandelt sich dabei in amorphe Physodsäure.

Das Physol wurde nur amorph erhalten, jedoch halte ich es nicht für ausgeschlossen, dass dasselbe noch in krystallisirter Form erhalten wird.

Physodsäure.

Diese Säure wird zugleich mit Caprarsäure erhalten, deren Trennung schon S. 414 angeführt wurde. Anstatt Strontianwasser kann man zur Trennung beider Säuren auch verdünnte Kalkmilch nehmen, wobei die Physodsäure in Lösung geht. Da die basischen Lösungen der Physodsäure sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft sind, so sind dieselben alsbald mit Salzsäure zu übersättigen und dann mit Aether auszuschütteln. Beim Destilliren des Aethers bleibt nun ein bräunliches Oel zurück, welches bald zarte, weisse Nadeln abscheidet, bis die ganze Masse zu einem Krystallmagma erstarrt.

Sieht man in Anbetracht der grossen Veränderlichkeit der Physodsäure in basischer Lösung von der Gewinnung der verhältnissmässig kleinen Menge Caprarsäure ab, welche nach obigem Verfahren aus der Fraction B erhalten werden kann, so empfiehlt sich, die von A getrennte Aetherlösung, anstatt mit Kaliumbicarbonat zu behandeln, einfach abzudestilliren, den Rückstand in heissem Aceton zu lösen, die Lösung in einem Becherglas bis zur starkmilchigen Trübung mit heissem Wasser zu versetzen und nun das mit einer Glasplatte gut bedeckte Gefäss bis zur völligen Klärung bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen zu lassen. Bis dahin scheidet sich ganz allmählich eine dunkelgrüne, ölige Masse ab, welche bald

erstarrt. Nach völliger Klärung wird die gelblich gefärbte Lösung in eine Krystallisationsschaale ausgegossen und dieselbe einer Temperatur von 30°—40° ausgesetzt. In dem Maasse nun, als das Aceton verdunstet, scheidet sich die Physodsäure in Krystallen ab, die endlich, wenn die Abscheidung von öligen Tropfen (Physol) beginnt, zu sammeln sind. Die dunkelgrüne Masse, welche sich aus der anfänglichen Acetonlösung abschied, wird wieder in heissem Aceton gelöst, diese Lösung weiter behandelt, wie eben angegeben, und diese Manipulation so lange fortgesetzt, als noch eine lohnende Ausbeute an Krystallen, d. i. an Physodsäure, statthat.

Zur schliesslichen Reinigung wird die Säure in heissem Eisessig gelöst und diese Lösung bis zur beginnenden Trübung mit heissem Wasser vermischt, worauf eine hübsche Krystallisation erfolgt. Nach Wiederholung dieser Operation wird dann die Säure noch aus verdünntem heissen Alkohol, eventuell unter Zusatz von wenig Thierkohle, umkrystallisirt und so völlig rein erhalten. Dieselbe enthält kein Krystallwasser und giebt daher bei 100° oder 120° auch keinen Verlust.

0,218 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4330 Grm. CO_2 und 0,1205 Grm. H_2O.

0,237 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,581 Grm. CO_2 und 0,140 Grm. H_2O.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{20}H_{22}O_6$, welche

	verlangt:	gefunden:	
C	67,03	66,66	66,85 %
H	6,14	6,19	6,56 „.

Diese Formel findet ihre Bestätigung durch die Molekulargewichtsbestimmung der Substanz nach der Gefriermethode von Beckmann. Es wurden 18,1 Grm. Eisessig und 0,172 Grm. Substanz angewandt, wobei die Depression 0,100° betrug. Hieraus folgt für $M = 370$, während die obige Formel $M = 358$ ergiebt.

Die Physodsäure bildet kleine, weisse Nadeln, welche sich leicht in Aether, Aceton, Alkohol und Chloroform lösen und bei 190°—192° schmelzen, wobei unter schwachem Schäumen Zersetzung eintritt. Ihre alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer und färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid blauschwarz bis grünlichschwarz. Die Säure löst sich leicht in verdünnten Aetz-

alkalien, einfach und zweifach kohlensauren Alkalien, allein die ersteren Lösungen färben sich an der Luft fast sofort dunkelbraun; aber auch die Auflösungen der Säure in doppelt kohlensauren Alkalien sind wenig beständig. Wird die Säure mit überschüssigem Barytwasser vermischt, so färbt sich dasselbe sofort gelb und es bildet sich eine graugelbe, flockige Masse, welche aus physodsaurem Baryum besteht. Wird die Säure mit der vierfachen Menge Barythydrat und Wasser gekocht, so verwandelt sich das abgeschiedene physodsaure Baryum allmählich in Baryumcarbonat, welches sich aber durch ein weiteres Zersetzungsprodukt der Säure braun bis blauschwarz färbt, das, anscheinend selbst eine Baryumverbindung, dem Baryumcarbonat hartnäckig anhaftet und selbst beim anhaltenden Auswaschen mit heissem Wasser nicht vollständig entfernt werden kann. Diesem Umstande ist es wohl auch zuzuschreiben, dass die Bestimmung des hierbei gebildeten kohlensauren Baryts etwas zu hoch ausfiel. Es gaben nämlich:

0,2905 Grm. Substanz nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure etc. 0,197 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6$:	Gefunden:
1 Mol.-Gew. CO_2Ba	65,1	67,8 %.

Dieses Resultat lässt gleichwohl erkennen, dass aus 1 Mol. Physodsäure durch Baryt 1 Mol. CO_2 abgeschieden wird. Wurde die Lösung, welche die in Barytwasser löslichen Zersetzungsprodukte der Physodsäure enthielt, mit Salzsäure übersättigt und dann ausgeäthert, so hinterliess nun der Aether bei seiner Destillation einen röthlichen Syrup, aus welchem in keiner Weise Krystalle zu erhalten waren. Diese Substanz besass einen schwach süssen Geschmack, und gab in alkoholischer Lösung mit wenig Chlorkalklösung eine dunkelrothe, mit mehr eine schmutzig schwarzgrüne Färbung. Letztere Färbung entstand auch mit wenig Eisenchlorid. Hiernach kann diese Substanz weder Orcin, noch β-Orcin sein, noch dieselben enthalten. Auch als die Physodsäure nach dem Verfahren von Zeisel auf einen Gehalt von Methoxyl geprüft wurde, der sich aber als gleich Null herausstellte, wurde nicht die geringste Spur von Orcin oder β-Orcin erhalten.

Die Physodsäure besitzt zwar saure Reaction, vermag jedoch die Alkalien nicht zu neutralisiren. Aus diesem Grunde

bläuen auch die Lösungen der Säure in Alkalien oder Ammoniak bei einem Ueberschusse ungelöster Säure rothes Lackmuspapier. Da sich zudem diese Lösungen rasch färben und diese Eigenschaft auch mehr oder weniger den Verbindungen der Säure mit Erdmetallen etc. zukommt, so bot die Untersuchung der Salze der Physodsäure nichts Einladendes dar. Ich habe mich deshalb auch nur mit den folgenden Verbindungen, die in etwas grösserer Menge dargestellt wurden, näher befasst.

Baryumsalz. Wird die conc. frisch bereitete Lösung der Säure in der geringsten Menge Ammoniak mit Chlorbaryum gefällt, so bildet sich ein blassgelber, flockiger Niederschlag, dessen Farbe beim Auswaschen mit kaltem Wasser dunkel wird, während sich ein erheblicher Theil des Salzes mit gelber Farbe löst.

Das Silbersalz, in analoger Art dargestellt, ist ein blassgelber, amorpher, flockiger Niederschlag, der schon nach wenigen Minuten schwarzbraun wird.

Bleisalz. In dem einen Versuche wurde die Säure mit so viel Ammoniaklösung zusammengebracht, dass sich die Säure fast vollständig löste. Die klar filtrirte, noch kaum gefärbte Lösung gab mit Bleizuckerlösung einen zunächst weissen, flockigen Niederschlag, der aber beim Auswaschen mit Wasser fleischfarben und endlich beim Trocknen an der Luft braun wurde.

1. 0,4865 Grm. bei 120° getrockneter Subst. gaben 0,2805 Grm. SO_4Pb.

In einem zweiten Versuche wurde so verfahren, dass eine ansehnliche Menge Physodsäure im Ammoniak ungelöst blieb. Auch diese Lösung reagirte basisch und gab, nachdem sie filtrirt war, mit Bleizuckerlösung einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich beim Auswaschen und Trocknen an der Luft fleischfarben bis braun färbte. In beiden Fällen reagirte die Lösung nach dem Zusatz von Bleizucker neutral. In letzterem Falle gaben

2. 0,501 Grm. bei 120° getrockneter Substanz 0,230 Grm. SO_4Pb.

Ferner wurde die Säure in alkoholischer Lösung mit Bleizuckerlösung gefällt und der weisse, flockige Niederschlag mit wenig Alkohol nachgewaschen und abgesaugt. Dieser Niederschlag färbte sich nicht beim Trocknen an der Luft.

3. 0,2338 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,1188 Grm. SO_4Pb.

Hieraus lässt sich nun keine einfache Formel für diese Niederschläge ableiten, jedoch lässt sich erkennen, dass in der ersteren Fällung 2—3 Atome Wasserstoff der Säure durch Blei ersetzt sind, in der zweiten und dritten nur 1—2.

	Berechnet für			Gefunden:		
	$(C_{20}H_{19}O_6)_2Pb_3$:	$C_{20}H_{20}O_6.Pb$:	$(C_{20}H_{21}O_6)_2Pb$:	1.	2.	3.
Pb	46,50	36,76	22,47	39,38	31,42	34,71 %.

Aus diesen Resultaten glaube ich schliessen zu können, dass die Physodsäure nur eine Carbohydroxylgruppe enthält und ausserdem mindestens noch zwei Hydroxylgruppen. Um nun bezüglich des letzteren Punktes Aufklärung zu erhalten, wurde die Säure 1 Stunde lang bei 85° mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid behandelt und dann zu dieser Lösung zur Zersetzung des überschüssigen Anhydrids etwas Wasser gebracht. In dem Maasse als das Anhydrid zersetzt wurde schieden sich blendend weisse Krystallaggregate aus, welche aus kleinen Nadeln bestanden. Diese Substanz wurde abfiltrirt, in wenig heissem Alkohol gelöst und nun heisses Wasser zugemischt, bis eine bleibende Trübung der Lösung entstand. Nach kurzer Zeit verschwand diese Trübung, indem sich die fragliche Substanz in zarten, weissen Nadeln ausschied, die, wie die Analyse erkennen lässt, Diacetylphysodsäure sind. Diese Säure löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol; sie zeigt in letzterer Lösung deutlich saure Reaction, giebt dagegen mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Es sind daher die Wasserstoffatome der beiden Phenolhydroxyle, welche offenbar diese Säure enthält, durch Acetyl substituirt worden. Die Säure enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 158°.

0,2092 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4995 Grm. CO_2 und 0,1155 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}(C_2H_3O)_2O_6$:	Gefunden:
C	65,15	65,11 %
H	5,88	6,13 „.

In Ammoniak löst sich die Diacetylphysodsäure leicht und farblos, auch ist diese Lösung beständig. Diese Lösung giebt mit Bleizuckerlösung einen dichten, weissen, amorphen Niederschlag, welcher sich an der Luft unverändert hält. Auch in Kaliummono- und -bicarbonatlösung löst sich die Säure; allein, wenn diese Lösungen concentrirt sind, so verwandelt sie sich

zunächst in ein Oel, das sich erst auf Zusatz von Wasser löst. Auch in Kalilauge löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur; die Lösung ist farblos und hält sich so längere Zeit. Salzsäure scheidet dann noch unveränderte Diacetylphysodsäure ab, welche durch Aether ausgeschüttelt werden kann. Wird jedoch die Auflösung der Säure in Kalilauge erhitzt, so wird die Säure verseift und es treten dann die Farbenerscheinungen auf, die wir bei der Physodsäure schon kennen lernten.

Wird die Physodsäure anhaltend mit Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform oder Eisessig gekocht, so verwandelt sie sich in eine amorphe Modification, die noch dasselbe Verhalten zu Eisenchlorid zeigt wie die anfängliche Substanz, sich indessen aus ihren Lösungen in Aether, Aceton und Alkohol amorph und nach Umständen auch bräunlich gefärbt abscheidet. Die gleiche Substanz erhielt man auch bei der Darstellung der Physodsäure aus der Flechte; sie geht nach obigem Verfahren mit in das Physol über, aus dem sie übrigens selbst entstehen kann. Die Trennung dieser Säure vom Physol wurde schon oben angegeben. Wird die Auflösung dieser Säure in wässriger Kaliumbicarbonatlösung mit Salzsäure übersättigt und hierauf ausgeäthert, so erhält man dann durch Verdunsten der zuvor mit Wasser gewaschenen Aetherlösung die amorphe Physodsäure als eine braune, amorphe, in Aether und Alkohol leicht lösliche Masse.

0,1835 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,453 Grm. CO_2 und 0,109 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6$:	Gefunden:
C	67,03	66,67 %
H	6,14	6,53 „ .

Die alkoholische Lösung der amorphen Physodsäure röthet blaues Lackmuspapier, färbt sich mit wenig Eisenchlorid blaugrün bis grünlichschwarz und giebt mit wenig Chlorkalklösung eine rothe, mit mehr eine dunkelbraune Färbung, die aber nach weiterem Zusatz von Chlorkalklösung verblasst. In Soda-, Kaliumbicarbonat- und Aetzkalilösung löst sich diese Säure leicht, allein die Farbe dieser Lösungen geht von anfänglichem Gelb rasch in Dunkelbraun über. Beim Kochen mit Barytwasser scheidet sich kohlensaurer Baryt ab. Ihre Auflösung

in Ammoniak, welche gelb gefärbt ist, giebt mit essigsaurem Blei einen fast weissen, flockigen Niederschlag.

Die Säure selbst stellt nach dem Zerreiben der vollkommen ausgetrockneten Massen ein braunes Pulver dar, dessen Schmelzpunkt nicht sicher bestimmt werden konnte.

Ceratophyllin und Physodin.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, ist in der Parmelia physodes kein Ceratophyllin enthalten und daher die Frage aufzuwerfen, was ist dasselbe und weshalb wurde es früher aus dieser Flechte erhalten. Die Antwort darauf ist leicht zu geben. Zunächst bemerke ich, dass das Ceratophyllin durch seine Eigenschaften sehr an den Betorcinolcarbonsäuremethylester erinnerte und da mir von dem originalen Ceratophyllin noch eine kleine Probe zur Verfügung stand, so habe ich beide Körper mit einander verglichen. Dabei ergab sich die völlige Identität derselben. Das Ceratophyllin ist also nichts anderes als Betorcinolcarbonsäuremethylester, der deshalb früher erhalten wurde, weil der betreffende Niederschlag mit kohlensaurem Natron ausgekocht wurde, wobei sich das vorhandene Atranorin in Betorcinolcarbonsäuremethylester etc. zersetzte.

Was ferner das Physodin betrifft, so habe ich es in meinen bezüglichen Untersuchungen nicht beobachten können; ich vermuthe aber, dass es nicht ganz reine Caprarsäure war. Die fragliche Flechte enthält nämlich ziemlich bedeutende Mengen von dieser Säure, die Gerding bei dem von ihm angewandten Extractionsverfahren mit erhalten musste. Wo diese Säure geblieben ist, lässt sich den betreffenden Angaben nicht entnehmen. Diese Säure verbrennt selbst im Sauerstoffstrome sehr schwer, und da Gerding seine Analysen nach einem älteren Verfahren ausführte, so ist sehr nahe gelegt, dass sich ein Theil des Kohlenstoffs dieser Substanz der Bestimmung entzog, so dass dann der Kohlenstoffgehalt derselben wesentlich niedriger gefunden wurde, als die Caprarsäure verlangt.

Nachdem die vorstehende Untersuchung über fragliche Parmelie nahezu abgeschlossen war, erschien eine Mittheilung von Zopf[1]) über den gleichen Gegenstand, dessen Resultate

[1]) Ann. Chem. 295, 286.

im Wesentlichen mit den meinigen übereinstimmen. Zopf suchte vergeblich nach Ceratophyllin und erklärt nun dasselbe als ein Kunstprodukt[1]), als ein solches es schon von mir erkannt wurde. Aber auch das Physodin[2]) soll ein Kunstprodukt sein, was ich verneinen muss. Ausser Atranorin fand Zopf in dieser Flechte noch zwei Säuren, von welchen die in Alkohol schwer lösliche offenbar Caprarsäure, die andere leicht lösliche aber Physodsäure war, wenn auch beide Säuren, wie aus Zopf's Angaben hervorgeht, diesem Forscher noch nicht völlig rein vorlagen.

Parmelia caperata (L.) Ach.
= *Imbricaria caperata* Körber.

Diese Flechte wurde bei Feuerbach theils auf Eichen, theils auf Aepfelbäumen gesammelt. Ferner erhielt ich von Hrn. Prof. v. Ahles eine Probe dieser Flechte, welche derselbe auf Granitfelsen bei Heidelberg gesammelt hatte. Diese Flechte enthielt nun durchaus Usninsäure, Caprarsäure und Caperatsäure, dazu die auf Eichen gesammelte noch zwei indifferente Körper, das Caperin und Caperidin.

Die Aetherlösung schied bei fraglicher Extraction zunächst ein Gemenge von Usninsäure und Caprarsäure, bezw. ein solches von Usninsäure, Caprarsäure, Caperin und Caperidin ab, während die Caperatsäure neben kleinen Menge der übrigen Stoffe gelöst blieb.

Caprarsäure.

Diese Säure wurde ausser in P. caperata noch in P. physodes gefunden, und in ersterem Falle mit Usninsäure, im anderen mit Atranorin gemengt erhalten. Von beiden Beimengungen lässt sie sich jedoch leicht befreien, wenn dieselbe am Rückflusskühler mit kleinen Mengen Benzol wiederholt gekocht wird, bis eine neue Probe von Benzol keine Usninsäure, resp. kein Atranorin mehr aufnimmt. Handelt es sich nur um die Trennung von Atranorin, so genügt es auch, die Masse mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat zu behandeln, wobei die

---

[1]) Ann. Chem. 295, 300. [2]) Das. S. 299.

Caprarsäure in Lösung geht. Die klar filtrirte Lösung wird mit Salzsäure übersättigt und mit vielem Aether ausgeschüttelt, welcher dann die Säure bei seiner Destillation als eine sandige, krystallinische Masse zurücklässt. Man kann auch das Gemisch von Caprarsäure und Atranorin mit Alkohol und Kaliumbicarbonat sehr schwach erwärmen, die klar filtrirte gelbe Lösung mit Salzsäure übersättigen und mit heissem Wasser bis zur beginnenden milchigen Trübung vermischen, wobei sich die Caprarsäure in kleinen, weissen Nadeln, zu Kügelchen aggregirt, abscheidet. Um die Säure vollständig rein zu erhalten, wird sie noch aus heissem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Dieselbe krystallisirt frei von Krystallwasser; vor der Analyse wurde dieselbe bei 120° getrocknet.

1. Säure aus P. caperata:

0,200 Grm. gaben 0,4245 Grm. CO_2 und 0,072 Grm. H_2O.

2. Säure aus P. physodes:

0,222 Grm. gaben 0,472 Grm. CO_2 und 0,0765 Grm. H_2O.
0,228 Grm. gaben 0,482 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.

Aus diesen Resultaten leite ich die Formel $C_{24}H_{20}O_{12}$ ab.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}O_{12}$:	Gefunden: 1.	2.	
C	57,60	57,88	57,98	57,65 %
H	4,00	4,00	3,82	4,26 „ .

Die Caprarsäure bildet kleine, weisse Nadeln, welche sich schwer in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol lösen. Am besten löst sie sich noch in Eisessig, namentlich beim Kochen. Trotz dieser Schwerlöslichkeit schmeckt sie bitter, dabei etwas kratzend. Gegen 240° beginnt sie sich zu bräunen und wird gegen 260° schwarz, ohne jedoch geschmolzen zu sein. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch sehr wenig Eisenchlorid purpurn, die concentrirte dunkelbraunroth gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit der Säure anfänglich röthlich gelb; die Lösung dunkelt bald nach und wird schliesslich purpurroth; Wasser fällt daraus schmutzig braune, amorphe Flocken. Concentrirte Kalilauge färbt sich durch die Säure sogleich gelb, indem sich letztere löst; allein diese Lösung wird mehr und mehr dunkel, namentlich rasch beim Erwärmen. In einfach kohlensauren Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe, welch'

letztere jedoch beim längeren Stehen der Lösung, rasch beim Erwärmen derselben rothbraun wird. Dagegen löst sich die Caprarsäure in der wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat farblos. In verdünntem Ammoniak löst sie sich mit schwach gelber Farbe, die allmählich dunkler wird.

Von den Salzen der Caprarsäure wurde nur das Baryumsalz näher untersucht. Dasselbe wird als schwach gelblicher, hyaliner Niederschlag erhalten, wenn die in der Kälte bereitete und klar filtrirte Auflösung der Säure in Ammoniak mit Chlorbaryum gefällt wird. Das Salz lässt sich gut mit kaltem Wasser, worin es sich etwas löst, auswaschen. An der Luft trocknet es zu unansehnlichen Massen ein, die schliesslich fast wasserfrei werden und bei 120° den kleinen Rückhalt von Wasser, den sie noch besitzen, vollends verlieren.

0,3675 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,1355 Grm. SO_4Ba.

Hieraus folgt für diese Verbindung die Formel $C_{24}H_{18}O_{12}Ba$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	21,57	21,67 %.

Caprarsäureanhydrid. Caprarsäure löst sich bei gelinder Wärme sehr leicht in Essigsäureanhydrid; wurde sie mit einem Ueberschuss davon 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und die Lösung unter Zusatz von etwas Wasser (zur Zersetzung des noch vorhandenen Essigsäureanhydrids) bei gelinder Wärme abgedunstet, so hinterblieb ein bräunlicher Syrup, in welchem sich aber allmählich einige Krystallaggregate von wahrscheinlich zurück verwandelter Caprarsäure abschieden. Letztere wurde unter Zusatz von etwas Aceton abfiltrirt und die nunmehrige Acetonlösung im Exsiccator zur Trockne gebracht, wobei ein braunrother, amorpher Rückstand des Anhydrids zurückblieb. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol und giebt diese Lösung mit wenig Eisenchlorid eine intensiv braunrothe Färbung. In kohlensaurem Kalium löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mässig, leicht aber beim Erwärmen und geht dabei in Caprarsäure über, welche jedoch gefärbt erscheint und so kaum rein erhalten werden kann.

0,2328 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5125 Grm. CO_2 und 0,0825 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_{11}$:	Gefunden:
C	59,75	60,03 %
H	3,69	3,93 „.

Verhalten der Caprarsäure zu alkoholischem Kalihydrat. Caprarsäure (1 Grm.) wurde mit gepulvertem Kalihydrat (2 Grm.) und 97 procent. Alkohol (ca. 150 Ccm.) eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Schon nach wenigen Minuten bildete sich caprarsaures Kalium, welches sich als hyaline, flockige Masse in dem Alkohol vertheilte, zum Theil aber auch gelöst war. Die Lösung sowohl wie das Ungelöste färbte sich nach und nach dunkel und nach einstündigem Kochen hatte sich eine dunkelbraune, feste Masse ausgeschieden. Nach dem Erkalten wurde die Lösung abfiltrirt, mit Salzsäure schwach übersättigt und bei etwa 60° verdunstet. In dem Maasse als der Alkohol verdunstete schied sich eine fleischfarbene, amorphe Substanz ab, die abfiltrirt wurde. Das Filtrat hiervon gab nur Spuren einer harzigen Substanz an Aether ab, die offenbar mit der fleischfarbenen identisch war. Diese Substanz erwies sich fernerhin identisch mit der, welche in dem Ungelösten in Form einer Kaliumverbindung vorlag. Diese Verbindung löste sich sehr leicht in Wasser und Salzsäure, schied hieraus blassröthliche Flocken ab, während sich gleichzeitig Kohlensäure entwickelte. Diese Fällung löste sich leicht in Aether; die Lösung gab nach der Behandlung mit wenig Thierkohle behufs der Klärung beim Verdunsten einen braunrothen, amorphen Rückstand, der im Aeusseren viel Aehnlichkeit mit dem Caprarsäureanhydrid hatte, indes sich nicht in Caprarsäure zurückverwandeln liess. Diese Substanz löste sich auch sehr leicht in Alkohol; diese Lösung röthete deutlich blaues Lackmuspapier und färbte sich mit wenig Eisenchlorid schmutzig braunroth. In Kalilauge, Kaliummonocarbonat und Ammoniak löste sich diese Substanz sofort mit brauner Farbe und letztere Lösung gab mit Chlorbaryum einen braunen, amorphen, flockigen Niederschlag. Zur Analyse wurde die exsiccatortrockne Substanz noch bei 100° getrocknet, wobei sie 4,8% Wasser verlor und dann ein kaffeebraunes Pulver darstellte.

0,2095 Grm. gaben 0,477 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O.

Hieraus leite ich nun die Formel $C_{46}H_{38}O_{19}$ ab.

	Berechnet für $C_{46}H_{38}O_{19}$:	Gefunden:
C	61,74	62,09 %
H	4,29	4,42 „.

Die bei 100° getrocknete Substanz, welche ich Capranid nenne, dürfte wohl nach der folgenden Gleichung aus Caprarsäure entstanden sein:

$$2C_{24}H_{20}O_{12} = C_{46}H_{38}O_{19} + 2CO_2 + H_2O.$$

Die exsiccatortrockne Substanz ist ohne Zweifel die direct aus Caprarsäure entstandene Monocarbonsäure, die ich Capransäure nennen möchte: $C_{24}H_{20}O_{12} = C_{23}H_{20}O_{10} + CO_2$.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dass die Caprarsäure eine Dicarbonsäure, also $C_{22}H_{18}O_8\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ ist und sich bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid $C_{22}H_{18}O_8\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$ verwandelt. Bei der Behandlung der Säure mit Kaliumhydroxyd löst sich dann 1 Mol. CO_2 los und es entsteht die einbasische Capransäure, $C_{22}H_{19}O_4 . COOH$, die wohl erst beim Erhitzen auf 100°, wobei ein Wasserverlust von etwa 5% beobachtet wird, in das Capranid, $C_{46}H_{38}O_{19} = 2C_{23}H_{20}O_{10} - H_2O$, überging. Da es sich jedoch in beiden letzteren Fällen um amorphe, mehr oder weniger dunkel gefärbte Verbindungen handelt, so habe ich die bezügliche Untersuchung nicht weiter geführt und beschränke mich deshalb auf diese Andeutungen.

Caperatsäure.

Wird die Aetherlösung, aus welcher sich Usninsäure etc. abgeschieden haben, mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, so nimmt letztere aus derselben Caperatsäure und die rückständige Caprarsäure, sowie Spuren von Usninsäure auf und giebt diese Säuren an Aether wieder ab, nachdem sie vorher mit Salzsäure frei gemacht wurden. Bei der Destillation des Aethers hinterbleibt dann eine ölige, bald erstarrende Masse, welche durch Behandlung mit wenig Aether von der vorhandenen Caprarsäure und dem grössten Theile der vorhandenen Usninsäure befreit werden kann. Die in Aether übergegangene Säure wird mit Kali neutralisirt und die Salzlösung mit Kaliummonocarbonat gesättigt, wobei etwa vorhandenes Kaliumusniat ausgefällt wird, während das caperatsaure Kalium in Lösung bleibt. Diese Lösung wird dann mit

Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Beide Säuren, die Caperatsäure und Usninsäure, lassen sich auch in der Weise trennen, dass die ätherische Lösung derselben mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt wird, wobei die Caperatsäure an die Kaliumbicarbonatlösung übergeht.

Die aus der Aetherlösung für sich erhaltene Säure wird zunächst als ein Oel erhalten, das aber bald erstarrt. Wird die Säure in heissem Alkohol oder Eisessig gelöst und dazu heisses Wasser bis zur beginnenden Trübung gebracht, so wird dieselbe bald rein erhalten; dieselbe bildet dann weisse Blättchen und Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

0,199 Grm., bei 120° getrocknet. gaben 0,4465 Grm. CO_2 und 0,165 Grm. H_2O.

0,1535 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,3505 Grm. CO_2 und 0,1245 Grm. H_2O.

0,1965 Grm. desgl. gaben nach Zeisel's Verfahren 0,1085 Grm. AgJ.

Aus diesen Resultaten ist nun die Formel $C_{22}H_{38}O_8 = C_{21}H_{35}O_7 \cdot (OCH_3)$ abzuleiten.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	61,36	61,19	61,55 %
H	8,83	9,21	8,90 „
OCH_3	7,20	7,28 %	— .

Die Caperatsäure bildet, wenn aus Eisessig krystallisirt, atlasglänzende Blättchen oder platte Nadeln, welche bei 132° schmelzen. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, wenig in Petroläther und wird durch letzteren aus der Benzollösung in körnigen Krystallen abgeschieden. Ihre alkoholische Lösung reagirt sauer, giebt aber mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Wird die Säure stark erhitzt, so destillirt ein bräunliches Oel über, das beim Erkalten erstarrt, während ein kohliger Rückstand zurückbleibt. Beim Erhitzen der Säure mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Zeisel destillirt unter heftigem Schäumen Jodmethyl über, während im Reactionsgefäss Norcaperatsäure zurückbleibt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Caperatsäureanhydrid oder Caperatid.

Die Caperatsäure löst sich ziemlich leicht in verdünnten Lösungen von Kaliumbicarbonat, Natrium- und Kaliummono-

carbonat, Ammoniak und ätzenden Alkalien. Alle diese Lösungen sind farblos und schäumen stark beim Erhitzen. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Bleizucker, Silbersalpeter und Kupferchlorid amorphe, flockige Niederschläge der betreffenden Salze. Es wurde nur das Baryum- und Silbersalz näher untersucht.

Das Baryumsalz, in der eben angegebenen Weise erhalten, ist ein weisser, amorpher, flockiger Niederschlag, der sich mit kaltem Wasser, worin derselbe unlöslich ist, gut auswaschen lässt. An der Luft trocknet dasselbe zu unansehnlichen Massen aus.

0,413 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben 0,173 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{21}H_{33}O_8\begin{cases}CH_3\\Ba\end{cases}$:	Gefunden:
Ba	24,24	24,37 %

Das Silbersalz, in analoger Art wie das vorige Salz erhalten, ist ein weisser, amorpher Niederschlag, der sich aber am Licht leicht bräunt, gegen 100° schmilzt und dabei zersetzt.

0,452 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen 0,155 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{21}H_{33}O_8\begin{cases}CH_3\\Ag_2\end{cases}$:	Gefunden:
Ag	33,54	34,29 %

Der Silbergehalt dieses Salzes wurde ohne Zweifel deshalb etwas zu hoch gefunden, als eine Braunfärbung des Salzes, ehe es zur Analyse kam, nicht ausgeschlossen werden konnte.

Caperatid entsteht beim 4stündigen Erhitzen der Säure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf 85° und scheidet sich auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung allmählich in Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus heisser, starker Essigsäure wird es rein erhalten und bildet dann farblose, atlasglänzende Blättchen, welche bei 47° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether lösen, nicht in Kaliummonocarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber beim Erhitzen, indem die organische Substanz in Caperatsäure zurückverwandelt wird.

0,151 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,3575 Grm. CO_2 und 0,120 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{36}O_6$:	Gefunden:
C	64,07	64,37 %
H	8,73	8,82 „.

Wie aus diesem Resultat ersichtlich, ist die Caperatsäure bei fraglicher Behandlung nur in das Lacton übergegangen; ein Eintritt des Essigsäurerestes in das Molekül der Säure hat nicht stattgefunden.

Norcaperatsäure.

Diese Säure bildet sich, wie oben angeführt, bei der Behandlung von Caperatsäure mit conc. Jodwasserstoffsäure. Durch Umkrystallisiren aus heisser, starker Essigsäure wird sie rein und in farblosen Blättchen erhalten, welche Krystallwasser enthalten, das bei 110° entweicht.

0,1481 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 110° 0,0131 Grm. H_2O.
0,1338 Grm. entwässerter Substanz gaben 0,2975 Grm. CO_2 und 0,1085 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{36}O_8+2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O$	7,96	8,84 %.
	Berechnet für $C_{21}H_{36}O_8$:	**Gefunden:**
C	60,57	60,64 %
H	8,65	9,01 „.

Die Norcaperatsäure löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, röthet in alkoholischer Lösung blaues Lackmuspapier und giebt in dieser Lösung mit wenig Eisenchlorid keine Färbung. Die entwässerte Säure schmilzt bei 138°.

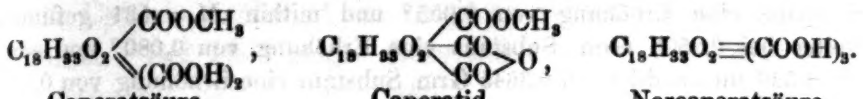
Wird die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryumlösung vermischt, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag des Baryumsalzes, das vollkommen amorph ist und unlöslich in Wasser.

0,4043 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,2305 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{21}H_{33}O_8)_2Ba_3$:	Gefunden:
Ba	33,22	33,54 %.

Aus Vorstehendem folgt, dass die Caperatsäure der Monomethylester der Norcaperatsäure ist und diese ihrerseits die Tricarbonsäure eines Körpers, $C_{18}H_{36}O_2$, welcher sich vielleicht bei weiterer Untersuchung als eine Dihydroxylverbindung erweist. Der Caperatsäure würde dann der Kohlenwasserstoff

$C_{18}H_{36}$ zu Grunde liegen, der als nächstes Glied sich dem anschliessen dürfte, welchen wir als Grundsubstanz für die Rangiformsäure anzunehmen haben.[1]) Vorerst haben wir jedoch die vorbeschriebenen Körper wie folgt zu formuliren:



Caperatsäure | Caperatid | Norcaperatsäure.

Caperin.

Dasselbe wurde, wie auch das Caperidin, nur in der auf Eichen gewachsenen Parmelia caperata gefunden. Beide Körper sind in der ersten Aetherabscheidung neben Caprarsäure und Usninsäure enthalten, von welchen Säuren sie leicht durch Behandlung mit Kaliummonocarbonatlösung bei mässiger Wärme getrennt werden können, wobei diese Säuren in Lösung gehen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Ungelösten aus heissem Alkohol oder Benzol werden dann auch diese Körper getrennt, wobei sich das Caperidin zuerst ausscheidet, später das Caperin.

Sehr leicht wird das Caperin für sich erhalten, wenn das Gemenge mit Caperidin am Rückflusskühler mit vielem Aether behandelt wird. Dabei bleibt das Caperidin nahezu ungelöst; nur ein kleiner Theil geht in Lösung, der sich in den ersten Krystallisation wieder vorfindet, wenn die Aetherlösung etwas concentrirt wird. Die alsdann folgenden Krystallisationen von Caperin werden durch Umlösen in starkem, heissem Alkohol oder in heissem Eisessig rein erhalten. Dasselbe enthält kein Krystallwasser.

0,1692 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4975 Grm. CO_2 und 0,1715 Grm. H_2O.

0,1627 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4765 Grm. CO_2 und 0,1635 Grm. H_2O.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{12}H_{20}O$, welche aber, wie ich früher vermuthete, zu vervielfachen und zwar zu verdreifachen ist, so dass dem Caperin die Formel $C_{36}H_{60}O_3$ zukommt.

	Berechnet für $C_{36}H_{60}O_3$:	Gefunden:	
C	80,00	80,17	79,87 %
H	11,11	11,25	11,16 „

[1]) Die Rangiformsäure derivirt nicht, wie es S. 280 irrthümlich heisst, vom Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{34}$, sondern vom Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{34}$.

Die Molekulargewichtsbestimmung für das Caperin wurde nach dem Siedepunktsverfahren von Beckmann ausgeführt.

Bei 15,205 Grm. Benzol und 0,086 Grm. Substanz wurde eine Siedepunktserhöhung von 0,027° erzielt, woraus $M = 554$ folgt, bei 0,1665 Grm. Substanz eine Erhöhung von 0,055° und mithin $M = 531$ gefunden, weiter bei 0,2505 Grm. Substanz eine Erhöhung von 0,080° und somit $M = 536$ und endlich bei 0,3645 Grm. Substanz eine Erhöhung von 0,113° und somit $M = 566$.

Ferner gaben in 20,916 Grm. Chloroform 0,071 Grm. Substanz eine Erhöhung von 0,022°, daher $M = 572$, 0,147 Grm. Substanz eine Erhöhung von 0,050°, mithin $M = 512$, endlich 0,218 Grm. Substanz eine Erhöhung von 0,071° und somit $M = 537$.

Das Mittel beträgt im ersteren Falle (Benzol) 547, im zweiten (Chloroform) 540, während die Formel $C_{36}H_{60}O_2$ für $M = 540$ ergiebt.

Das Caperin bildet kleine, weisse, platte Prismen, welche sich ziemlich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, heissem Alkohol und heissem Eisessig lösen und aus letzterem beim Erkalten zum grösseren Theil wieder ausscheiden. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung irgend welche Färbungen. In Aetzkalilösung, in Kaliummono- und -bicarbonat, wie in Ammoniak ist es unlöslich und wird davon auch nicht beim Erhitzen verändert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 243°; in höherer Temperatur stösst es einen weissen Rauch aus und destillirt anscheinend unverändert über. Mit conc. Schwefelsäure färbt es sich zunächst nicht; wird jedoch erwärmt, so färbt sich die Säure gelb und schliesslich braun. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. wirkt selbst beim längeren Kochen nicht auf das Caperin ein. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. bleibt es völlig unverändert; es bildet sich somit kein Alkyljodid. Wurde es mit 4 Thln. absolutem Alkohol 6 Stunden lang auf 150° erhitzt, so wurde ebenfalls keine Veränderung desselben bemerkt; dagegen bildete sich ein Hydrat, als das Erhitzen 24 Stunden lang fortgesetzt wurde. Allerdings schied sich beim Erkalten ein grosser Theil des Caperins unverändert ab. Aus der Mutterlauge davon wurden jedoch auf Zusatz von wenig heissem Wasser weisse Nadeln erhalten, welche in ihrer Gesammtheit beim Trocknen an der Luft zu unansehnlichen Brocken wurden. Diese Substanz löst sich nun bedeutend leichter in heissem Alkohol als

das Caperin und scheidet sich beim Erkalten in gelatinösen, aus zarten Nadeln bestehenden Massen im Wesentlichen wieder ab. Wird aber versucht, die Substanz aus heissem Eisessig umzukrystallisiren, so erhält man wieder das bei 243° schmelzende Caperin, während die fragliche Substanz bei 227°—228° schmilzt. Bei 100° zeigte diese Substanz keinen Verlust und gab dann bei der Analyse von

0,1671 Grm. Substanz 0,484 Grm. CO_2 und 0,164 Grm. H_2O.
0,1786 Grm. Substanz 0,518 Grm. CO_2 und 0,1775 Grm. H_2O.

Nach Art der Darstellung wäre nun denkbar, dass das Caperin bei fraglichem Erhitzen Alkohol oder das Radical desselben aufgenommen habe; allein eine Prüfung der Substanz nach dem Verfahren von Zeisel fiel negativ aus. Somit ist nur die Annahme zulässig, dass das Caperin bei diesem Erhitzen ein Hydrat, nämlich Dicaperinhydrat, $C_{72}H_{122}O_7 = 2C_{36}H_{120}O_6 + H_2O$, bildet.

	Berechnet für $C_{72}H_{122}O_7$:	Gefunden:	
C	78,69	78,99	79,10 %
H	11,11	10,97	11,04 „ .

Das diesem Hydrat wahrscheinlich zu Grunde liegende Dicaperin erhält man, wenn man die Auflösung des Caperins in heissem Benzol rasch abdampft. Alsdann scheiden sich aus der conc. Lösung beim Erkalten lange, zarte Nadeln ab, welche bei 248°—250° schmelzen. Die Auflösung des Dicaperins gab für 25 Grm. Chloroform und 0,066 Grm. Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,008°, und bei 0,226 Grm. Substanz von 0,028°, woraus sich im ersteren Falle $M = 1207$, im zweiten $M = 1188$ ergiebt (berechn. 1089). Nach etwa 20 Minuten langen Siedens erhob sich plötzlich der Siedepunkt und wurde nun eine Gesammterhöhung des Siedepunkts von 0,056° beobachtet, woraus $M = 590$ folgt. Wurde jetzt neue Substanz hinzugegeben, so reagirte dieselbe nun mit dem halben Molekulargewicht (gefunden $M = 579$). Da die fragliche Substanz bei 120° und selbst bei 140° keinen Verlust zeigte und somit frei von Krystallbenzol war und andererseits aus heissem Eisessig Caperin vom Schmelzp. 243° krystallisiren liess, so folgt daraus, dass diese Substanz nicht nur in ihren Lösungen in zwei Formen existiren

kann, sondern aus denselben auch krystallisirt, nämlich als $C_{36}H_{60}O_3$ und als $C_{72}H_{120}O_6$, als Caperin, resp. als Dicaperin.

Caperidin.

Das Caperidin, deren Trennung vom Caperin S. 431 angegeben wurde, unterscheidet sich von diesem ganz besonders durch seine geringe Löslichkeit in Aether und Alkohol, sowie in kaltem Benzol und Chloroform, löst sich indessen leicht in heissem Benzol und heissem Chloroform, so dass seine Reindarstellung leicht zu bewerkstelligen ist. Aus kochendem Eisessig, worin es sich ziemlich gut löst, krystallisirt es in glänzenden Blättchen und kurzen Prismen, die bei 262° schmelzen. Wird es höher erhitzt, so sublimirt es unverändert in Flocken, welche aus kleinen Blättchen bestehen. Es löst sich nicht in Alkalien, Ammoniak, einfach und zweifach kohlensauren Alkalien, auch nicht in conc. Salpetersäure, wenn es damit gekocht wird, nicht in rauchender Jodwasserstoffsäure und wird auch nicht beim Kochen damit verändert. In conc. Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, jedoch färbt sich dieselbe beim Erhitzen damit gelb und schliesslich dunkelbraun. Seine alkoholische Lösung reagirt vollkommen neutral, sie giebt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung irgend welche Reaction. Wird es mit 8 Thln. Alkohol 12 Stunden lang auf 150° erhitzt, so erleidet es keine Veränderung, ebenso wenn es mit Essigsäureanhydrid erhitzt wird.

1. 0,1982 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,581 Grm. CO_2 und 0,197 Grm. H_2O.

2. 0,1983 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5825 Grm. CO_2 und 0,201 Grm. H_2O.

Diese Resultate führen nun zu der Formel $C_{12}H_{20}O$, welche jedoch aus den nachstehenden Gründen zu verdoppeln, also $C_{24}H_{40}O_2$ ist.

	Berechnet für $C_{24}H_{40}O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	80,00	79,94	80,11 %
H	11,11	11,04	11,26 „ .

Die Bestimmung des Molekulargewichts dieser Substanz wurde nach dem Beckmann'schen Siedepunktsverfahren ausgeführt.

Lösungsmittel:	Substanz:	Siedepunktserhöhung	*M*
16,012 Grm. Benzol	0,078 Grm.	0,031°	398
16,012 „ „	0,1425 „	0,061°	309
21,31 Grm. Chloroform	0,104 „	0,046°	388
21,31 „ „	0,229 „	0,105°	374.

Das Mittel aller Bestimmungen ist 386, während die Formel $C_{24}H_{40}O_2$ für *M* 360 ergiebt.

Usninsäure.

Als constanter Bestandtheil der Parmelia caperata wurde Usninsäure gefunden. Indes differirte diese Säure anfänglich bezüglich ihrer Zusammetzung etwas von der als Usninsäure bekannten Säure, welche Differenz erst verschwand, nachdem das betreffende Kaliumsalz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt war. Die alsdann aus diesem Salze wiederholt dargestellte Säure gab vollkommen zu $C_{18}H_{16}O_7$ stimmende Werthe, nämlich

0,229 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,5275 Grm. CO_2 und 0,1015 Grm. H_2O.

0,2215 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,5095 Grm. CO_2 und 0,0920 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	62,79	62,82	62,73 %
H	4,65	4,92	4,62 „.

Die Säure schmolz bei 196° und bildete beim Erhitzen mit Aceton auf 150° Dicarbusneïn und Kohlensäure, so dass gar kein Zweifel darüber bestehen kann, dass hier die bekannte Usninsäure vorlag.

Parmelia conspersa (Ehrh.) Ach. = *Imbricaria conspersa* Körber,

enthält neben Usninsäure noch eine andere Säure, jedoch in kleiner Menge, welche in zarten, weissen Nadeln krysstallisirt und in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid braunrothe Färbung giebt. In kohlensaurem Kalium löst sich letztere Säure leicht, allein diese Lösung färbt sich bald braun.

Inzwischen machte Zopf[1]) über diese Flechte Mittheilung, wonach dieselbe Usninsäure und Salazinsäure enthält. Ob nun

[1]) Ann. Chem. 297, 282.

die von mir beobachtete Säure Salazinsäure ist oder eine andere Säure, muss ich leider dahin gestellt sein lassen, da meine betreffende Untersuchung vor Zopf's Publication ausgeführt war und neues Material mir bis jetzt nicht zur Verfügung stand.

Physcia stellaris (L.) *f. adscendens* (Fr.) Th. Fr.

Diese auf Aepfelbäumen gesammelte Flechte enthielt als charakteristischen und einzigen Bestandtheil Atranorin, dessen Schmelzp. zu 187° bestimmt wurde.

Wie ich jetzt erst bemerke, hat Zopf[1]) diese Flechte unter den Namen Physcia tenella (Ach.) untersucht und darin ebenfalls Atranorin gefunden. Daneben soll aber noch ein zweiter weisser Körper vorhanden sein, der in sehr geringer Menge aus der ätherischen Mutterlauge auskrystallisire. Einen zweiten Körper habe ich jedoch, wie ich ausdrücklich hervorheben möchte, in dieser Physcia nicht beobachtet. Vielleicht beruht diese Differenz darauf, dass Zopf seine Flechte von einem anderen Standorte (Ahorn, Pappeln und Akazien) hatte als ich.

Xanthoria parietina (L.) Th. Fr.
= *Parmelia parietina* (Ach.), *Physcia parietina* (Nyl.).

Diese unter dem Namen „gelbe Wandflechte" bekannte Flechte wurde von mir früher[2]) schon eingehend untersucht und darin Physcion (= Chrysophansäure von Rochleder und Heldt, Physciasäure von Paternò, Chysophyscin von Lilienthal, Parietin von Thomson[3]) neben kleinen Mengen von Physciol und Physcianin gefunden. Meine inzwischen ausgeführten neueren Untersuchungen machen es jedoch wahrscheinlich, dass das Physciol und Physcianin nicht ursprünglich in dieser Flechte enthalten waren, sondern erst aus dem vorhandenen Atranorin durch Einwirkung von Sodalösung, mit welcher damals das Rohprodukt erwärmt worden war, entstanden; wenigstens habe ich, indem ich jetzt das Rohprodukt in der Kälte mit Sodalösung behandelte, kleine Mengen Atra-

[1]) Ann. Chem. 288, 67. [2]) Das. 284, 177.

[3]) Gerhardt hielt dieses Parietin für Usninsäure, in Wirklichkeit war es offenbar nur unreines Physcion.

norin, keineswegs Physciol und Physcianin, die ja vom Atranorin deriviren, erhalten.

Uebrigens ist das Atranorin nicht ein steter Begleiter des Physcions in fraglicher Flechte, sondern tritt erst dann auf, wenn die Bildung von Physcion offenbar ins Stocken geräth. So wurde in intensiv gelben Exemplaren dieser Flechte von Pappeln, Weiden, Steinen etc. nur Physcion gefunden, dagegen in weniger gelben oder fast grünen Exemplaren, welche an feuchten Orten und namentlich im Schatten, insbesondere auf Fichten gewachsen waren, immer etwas Atranorin gefunden, während dann die Menge des vorhandenen Physcions verschwindend klein war.

Was nun das Physcion betrifft, so habe ich meiner früheren bezüglichen Mittheilung nur weniges nachzutragen. Wird das Physcion mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. erhitzt, so wird dasselbe zunächst entmethylirt und in Protophyscion übergeführt. Die letztere Substanz wird auch erhalten, wenn das Physcion mit 4 Thln. Eisessig und 4 Thln. rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 100° erhitzt wird, wobei von Zeit zu Zeit das gebildete Chlormethyl ausblasen zu lassen ist. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis im Rohr nicht der geringste Druck mehr bemerkt werden kann. Die entmethylirte Substanz wird dann aus heissem Eisessig umkrystallisirt und so in prächtigen, grünlich metallglänzenden Blättchen erhalten, welche bei 198° schmelzen.

Bei längerer Einwirkung von Jodwasserstoffsäure wird jedoch das entstandene Protophyscion zu Protophyscihydron reducirt, welches mit dem durch Einwirkung von Zinkstaub auf Protophyscion erhaltenen Körper identisch ist.

0,2155 Grm. Substanz, mittelst Jodwasserstoffsäure erhalten, gaben 0,5575 Grm. CO_2 und 0,0915 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	70,31	70,55 %
H	4,68	4,71 „ .

Die Versuche, durch Einwirkung von 10 Thln. Zinkstaub auf Physcion den Kohlenwasserstoff darzustellen, welcher dieser organischen Substanz zu Grunde liegt, hatte nicht den gewünschten Erfolg.

Dagegen gelang es, in das Physcion eine weitere Methylgruppe einzuführen. Zu dem Zwecke wurden je 0,5 Grm.

Physcion mit 1 Grm. gepulvertem Kalihydrat vermischt und zu dem Gemenge in einer Einschlussröhre ca. 5 Ccm. Holzgeist und überschüssiges Jodmethyl gebracht. Die zugeschmolzene Röhre blieb dann 72 Stunden lang bei 50°–55° stehen. Dabei wurde die Farbe der anfänglich purpurn gefärbten Lösung nach und nach heller und schied sich neben Jodkalium ein roth gefärbtes Krystallpulver ab. Nach dem Auswaschen desselben mit Wasser wurde es in heissem Eisessig gelösst, worauf beim Erkalten α-Methylphyscion krystallisirte, während β-Methylphyscion in Lösung blieb.

α-Methylphyscion bildet chromgelbe Nädelchen und langgestreckte Blättchen, welche bei 205° schmelzen. In Alkohol löst es sich ziemlich leicht und diese Lösung färbt sich nun mit wenig Kalilauge roth, jedoch bei weitem nicht so intensiv wie Physcionlösung. Es enthält kein Krystallwasser.

0,2065 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,5175 Grm. CO_2 und 0,0865 Grm. H_2O.

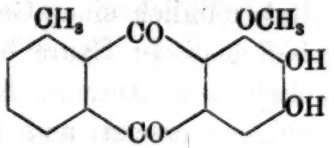
	Berechnet für $C_{15}H_8(CH_3)_2O_5$:	Gefunden:
C	68,45	68,35 %
H	4,69	4,65 „.

β-Methylphyscion. Wird die erste Mutterlauge der vorigen Verbindung (s. oben) mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt, so scheiden sich dann feurig rothe, concentrisch gruppirte Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 178° schmelzen. Diese Verbindung löst sich leicht in Aether und Alkohol und letztere Lösung giebt mit wenig Kalilauge nur schwachrothe Färbung. Das β-Methylphyscion vermag nicht zu sublimiren und verbrennt äusserst schwer im Sauerstoffstrome.

0,1035 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2605 Grm. CO_2 und 0,0435 Grm. H_2O.

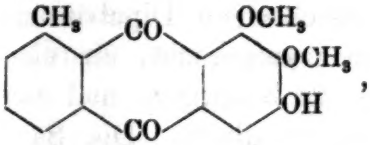
	Berechnet für $C_{15}H_8(CH_3)_2O_5$:	Gefunden:
C	68,45	68,64 %
H	4,69	4,67 „.

Ohne Zweifel beruht die Verschiedenheit der beiden Methylphyscione darauf, dass die hinzugekommene Methylgruppe an verschiedenen Orten sich eingelagert hat. Nimmt man für das Physcion die Formel:

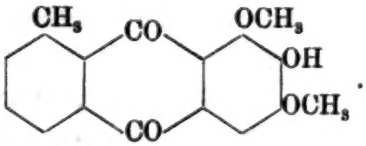


an, so werden die Methylphyscione als nach den Formeln I, bezw. II zusammengesetzt betrachtet werden müssen:

I.



II.



Welche von diesen Formeln nun dem *α*-, welche dem *β*-Methylphyscion zukommt, das zu entscheiden, wird weiteren Untersuchungen des Physcions vorbehalten bleiben.

Xanthoria lychnea (Ach.) Th. Fr.

wird von den Lichenologen in mehrere Formen abgetheilt, nämlich in *α*) pygmaea (Bory.) Th. Fr., in *β*) fallax (Hepp.) und *γ*) polycarpa (Ehrh.) Th. Fr. Ich habe nur *α*) und *γ*) sammeln können, welche als färbenden Bestandtheil derselben Physcion ergaben. Irgend eine andere Flechtensubstanz konnte darin nicht beobachtet werden.

Xanthoria candelaria (Ach.)

wurde auf Platanen in Ramsau bei Berchtesgaden und bei Brand (Vorarlberg), sowie auf Kastanienbäumen bei Schloss Solitude (bei Stuttgart) gesammelt und enthielt nur Physcion. Aus Versehen wurde in einer vorläufigen Mittheilung[1]) diese Flechte mit der folgenden verwechselt, jedoch die bezügliche Angabe in einer folgenden Mittheilung[2]) schon richtig gestellt.

Candelaria concolor (Dicks.) Th. Fr.

Diese Flechte verdanke ich mehreren Lichenologen. Ausserdem habe ich dieselbe in einer Gesammtmenge von einigen hundert Gramm auf Obstbäumen in der Nähe von Feuerbach gesammelt, sowie in kleiner Menge auf Kastanienbäumen bei dem Schloss Solitude. Dieselbe ergab bei der Untersuchung

[1]) Ber. **30**, 365. [2]) Das. S. 1983.

immer dasselbe Resultat, nämlich einen Gehalt an Dipulvinsäure. Die Eigenschaften dieser Säure bedingten jedoch die Anwendung von alkoholfreiem Aether, da andernfalls diese Säure mehr oder weniger zersetzt und in Aethylpulvinsäure übergeführt wurde. Aus diesem Grunde wurde auch anfänglich immer etwas Aethylpulvinsäure erhalten, welche dann ausblieb, als der angewandte Aether alkoholfrei war.

Die aus der Aetherlösung abgeschiedene Dipulvinsäure wurde zunächst mit etwas Petroläther aufgekocht, um einen kleinen Rückhalt von Wachssubstanz zu beseitigen, und dann wiederholt aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Die Säure enthält kein Krystallwasser.

0,203 Grm. im Exsiccator getrockneter Substanz gaben 0,540 Grm. CO_2 und 0,072 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{36}H_{22}O_9$:	Gefunden:
C	72,24	72,54 %
H	3,68	3,94 „.

Die Dipulvinsäure bildet ziegelrothe, kleine Nadeln, welche bei 211° schmelzen. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Eisessig und Benzol und krystallisirt daraus, wie aus Aether, in Nadeln. Enthält aber der Aether etwas Alkohol, so bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen Aethylpulvinsäure, welche nun beim Verdunsten der Lösung in grossen, gelben, tafelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 128° zurückbleibt. Wird die Säure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so scheiden sich dann beim Erkalten der Lösung schön gelbe, mikroskopisch kleine, bei 214° schmelzende Nadeln von Pulvinsäureanhydrid ab, welche sich leicht in heissem Benzol lösen. Aus dieser Lösung krystallisirt nun diese Substanz nicht in Nädelchen, sondern in gelbbraunen Blättchen, welche bei 220° schmelzen.

0,1094 Grm. der im Exsiccator getrockneten Substanz gaben 0,297 Grm. CO_2 und 0,0343 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	74,48	74,04 %
H	3,44	3,47 „.

Dieses Anhydrid entsteht aus der Dipulvinsäure nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{22}O_9 = 2C_{18}H_{10}O_4 + H_2O.$$

Zopf[1]) will nun in dieser Flechte Calycin und Aethylpulvinsäure gefunden haben. In der That die Dipulvinsäure hat in ihrer Löslichkeit in Eisessig etc. grosse Aehnlichkeit mit diesem Körper, von dem sie sich, abgesehen von ihrem bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt und ihrer Zusammensetzung, leicht durch ihr Verhalten zu Aethylalkohol unterscheidet, wobei das Calycin völlig unverändert bleibt. Wendet man anstatt Aethylalkohol Holzgeist an, so entsteht dann aus Dipulvinsäure Vulpinsäure:

$$C_{36}H_{22}O_9 + 2CH_3 \cdot OH = 2C_{19}H_{14}O_5 + H_2O.$$

Sticta Pulmonaria (L.) Schaerer.

Diese Flechte war früher neben Usnea officinell, der sie sogar vorgezogen wurde. Angeblich sollte dieselbe blutstillende Eigenschaften besitzen und ganz besonders bei Krankheiten der Lunge von guter Wirkung sein. In Schröder's Pharmacopoia universalis 3. Thl., S. 1332 (1748) heisst es wörtlich darüber:

„Man hat ihn desfalls Muscum pulmonarium geheissen, weil er als ein sonderbares Specificum in den Lungenbeschweren dienen soll, und dieses von wegen seiner Signatur oder Gleichähnlichkeit, die die Gestalt der Lungen einigermassen vorstellet. Welches denn Ulysses Aldrovandus in Histor. Monstrorum pag. 307 in etwas bekräftigen will, da er von der Pulmonaria schreibet, die an den Bäumen und Felsen wächset, und eine Substanz der Lungen auszudrücken scheint, dass man sie wohl in Krankheiten der Lungen gebrauchen könne . . .“

Gegenwärtig wird diese Flechte noch da und dort von Schäfern und dergleichen zu Heilzwecken angewendet, ist aber sonst längst verlassen. Von Schnedermann und Knop[2]) wurde dieselbe untersucht, welche darin eine der Cetrarsäure ähnliche Säure fanden, die sie Stictinsäure nannten.

Bei der Extraction mit Aether schied sich alsbald aus letzterem eine weisse Substanz aus und bildete sich allmählich eine grauweisse Kruste, welche sich bis auf minimale Mengen in der wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat löste. Wurde die

[1]) Ann. Chem. **284**, 126; **297**, 309.
[2]) Dies. Journ. [2] **39**, 107.

klarfiltrirte Lösung mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert, so hinterliess dann der Aether eine Krystallisation, die unschwer als Protocetrarsäure zu erkennen war. Durch Behandlung dieser Krystallisation mit etwas heissem Alkohol wurde dieselbe vollkommen rein erhalten.

0,199 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,424 Grm. CO_2 und 0,0645 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_{15}$:	Gefunden:
C	57,86	58,11 %
H	3,53	3,60 „ .

Die fragliche Säure besitzt vollkommen die Eigenschaften, welche an der Protocetrarsäure ermittelt wurden; sie spaltet sich daher beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge auch in Cetrarsäure und Fumarsäure.

Dass nun Schnedermann und Knop ihre Stictinsäure nur als ähnlich mit Cetrarsäure bezeichneten, mag wohl darauf beruht haben, dass ihnen die Spaltungssäure, die Cetrarsäure, aus der „Lungenflechte“ und aus dem „isländischen Moos“ nicht ganz rein vorlag.

Nephromium laevigatum (Ach.) Nylander
und *Nephromium tommentosum* (Hoffm.) Nylander,

die theils im Schwarzwald, theils im bayerischen Allgäu (bei Spielmannsau) gesammelt wurden, ergaben bei ihrer Untersuchung nichts Bemerkenswerthes.

Nephromium arcticum (L.) Nylander
= *Nephroma polare* (Ach.)

von Nyborg (Finmark) von Th. Fries gesammelt, eine prächtige Flechte mit grossen Apothecien, ergab bei der Aetherextraction einen Rückstand, der deutlich drei krystallisirte Substanzen erkennen liess. Wurde die Masse mit wenig Petroläther aufgekocht, so nahm derselbe einen wachsartigen Körper auf, welcher sich beim Erkalten krystallinisch wieder abschied. Wurde dann das in heissem Petroläther Ungelöste in heissem Benzol gelöst, so schieden sich nun beim Erkalten Krystalle von Usninsäure ab, welche durch ihren Schmelzpunkt und ihr Verhalten zu Aceton bei 150° als solche erkannt wurde, während als folgende Krystallisation sich eine neue Substanz ausschied, die

ich Nephrin nenne. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus der geringsten Menge heissen Eisessigs wurde dasselbe rein erhalten.

Das Nephrin bildet zarte, weisse Nadeln, welche sich leicht in heissem Alkohol und Benzol, in Aether, nicht in Wasser, Kalilauge oder Kaliumcarbonat lösen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung geben. Die bei 120° getrocknete Substanz schmilzt bei 168°. In conc. Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur farblos; beim Erwärmen tritt Bräunung ein.

Da von dieser Substanz sehr wenig vorlag, so wurde bei der Analyse die weitest gehenden Vorkehrungen zur Erhaltung brauchbarer Resultate getroffen. Es gaben nun

0,0448 Grm. lufttrockne Substanz bei 120° 0,0032 Grm. H_2O.

0,0404 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,1321 Grm. CO_2 und 0,044 Grm. H_2O.

Hieraus folgt für die lufttrockne Substanz die Formel $C_{20}H_{32} + H_2O$, für die bei 120° getrocknete $C_{20}H_{32}$.

	Berechnet für $C_{20}H_{32}+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,20	7,1 %.

	Berechnet für $C_{20}H_{32}$:	Gefunden:
C	88,2	88,3 %
H	11,8	11,9 „ .

Das Nephrin ist somit ein Diterpenhydrat.

Nephromium lusitanicum (Schaerer).

In dieser in Neufoundland einheimischen Flechte wollte Bachmann[1]) Emodin gefunden haben. Da dessen Angaben nicht gut zu dem stimmte, was mir vom Emodin durch eigene Beobachtungen bekannt war, so habe ich diese Flechte, welche ich insbesondere Hrn. Dr. Zahlbruckner verdanke, nochmals untersucht.

Diese Flechte stammte theils von der Insel Miquelon, theils war sie die Doublette der von Schultz in Herbar. normale, Nova Serie VII Nr. 684 als Nephroma laevigatum ausgegebenen Flechte, die von Lenormand im Walde von Briequebec (Manche) auf Baumstämmen gesammelt worden

[1]) Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft 5, 192.

war. Wie mir Hr. Dr. Zahlbruckner mittheilte, so ist das Mark in dieser Flechte bisweilen ganz gelb und dann färbt es sich mit Kalilauge leicht und intensiv roth, bald hellgelb und dann färbt es sich mit Kalilauge weniger intensiv oder kaum noch. Es treten also hier ähnliche Verhältnisse auf, wie wir sie schon bei Parmelia perlata kennen lernten.

Die „Aetherlösung" gab nun bei ihrer Destillation einen krystallisirten Rückstand, der neben etwas Wachssubstanz gelbliche und weisse Krystalle erkennen liess, von denen die letzteren als Nephrin erkannt wurden. Nachdem diese Krystallmasse sorgfältig von der Mutterlauge getrennt war, wurde dieselbe in heissem Eisessig gelöst, aus welchem zuerst der mit Kalilauge sich färbende Körper, den ich Nephromin nenne, krystallisirte, dann das Nephrin gemengt mit Wachssubstanz. Durch Behandlung dieses Gemenges mit wenig heissem Petroläther konnte die in weissen Nadeln krystallisirende Substanz so weit rein gewonnen werden, dass deren Identität mit dem oben beschriebenen Nephrin festgestellt werden konnte.

Was nun das Nephromin betrifft, welches sich zuerst aus der Eisessiglösung abschied, so wurde dasselbe durch nochmalige Krystallisation aus der geringsten Menge heissen Eisessigs vollkommen rein erhalten.

0,1082 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,241 Grm. CO_2 und 0,0375 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6$:	Gefunden:
C	64,00	63,61 %
H	4,00	4,03 „ .

Das Nephromin bildet kleine, ockerfarbene Nadeln ohne besonderen Glanz, löst sich leicht in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, wenig in Petroläther und schmilzt gegen 196° unter Zersetzung. Es löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelbrother Farbe, in verdünnter Kali- und Natronlauge, in einfach kohlensauren Alkalien, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, sowie in zweifach kohlensauren Alkalien purpurroth, wenn auch in den letzteren etwas langsamer als wie in den ersteren. Indessen verändert sich das Nephromin in diesen basischen Lösungen, namentlich in denen der Aetzlaugen, sehr rasch, insbesondere wenn sie der Luft ausgesetzt sind, wobei das Nephromin in eine amorphe Substanz über-

geht, die noch ebenso roth gefärbte Lösungen mit den Alkalien und deren Carbonaten giebt, wie das Nephromin selbst. Unter diesen Umständen eignet sich auch Kalilauge nicht zur Extraction der fraglichen Flechte behufs der Darstellung von Nephromin. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass Bachmann den fraglichen Körper, den er für Emodin hielt, bedeutend, wenn nicht vollständig, verändert erhielt, ganz abgesehen davon, dass die von ihm angewandte Menge Flechte (etwa 2 Grm.) überhaupt nicht genügen würde, um die fragliche Substanz rein darzustellen.

Das Nephromin färbt sich, wie oben angegeben, mit Kalilauge und Sodalösung purpurroth. Diese Färbung, schon von Hue beobachtet, führte Bachmann zu dem mikroskopischen Nachweis dieses Stoffes in der fraglichen Flechte, den er hauptsächlich in dem Mark derselben abgelagert antraf. Ganz besonders waren die Markhyphen mit kleinen, gelben Krystallkörnchen dicht besetzt. Da nun diese Flechte ausser Nephromin keinen andern gefärbten krystallisirenden Körper enthält, so kann kein Zweifel darüber bestehen, dass jene Krystallkörnchen thatsächlich aus Nephromin bestanden.

Das Nephromin schliesst sich eng an das Physcion an und steht daher wohl zu demselben in derselben Beziehung wie das Emodin zu der in der Rhabarberwurzel enthaltenen Chrysophansäure:

$C_{16}H_{12}O_5 = C_{15}H_9O_4 \cdot OCH_3$, Physcion, $C_{16}H_{12}O_6 (= C_{15}H_9O_5 \cdot OCH_3?)$ Nephromin.

Leider gestattete mir das vorhandene Material noch nicht, die Bestimmung des in dem Nephromin vermutheten Methoxyls vorzunehmen.

Gasparrinia medians (Nylander) = *Physcia medians* (Nyl.).

Nach Zopf[1]) enthält diese seltene Flechte Calycin und Aethylpulvinsäure, von welchen letztere insbesondere durch die Ueberführung derselben in Acetyläthylpulvinsäure erkannt wurde.

Eine kleine Menge von dieser Flechte, welche ich hier auf dem Sonnenberg zusammenbringen konnte und die nur

[1]) Ann. Chem. 284, 123, 126.

gegen 5 Grm. betrug, ergab bei der Extraction mit Aether eine Substanz, die sich bezüglich ihrer Eigenschaften zwischen Calycin und Rhizocarpsäure stellte. In der Zwischenzeit war es mir jedoch möglich, von dieser Flechte eine grössere Menge (ca. 30 Grm.) zu erhalten, die in gleicher Weise, wie oben angegeben, extrahirt wurde. Dabei schied sich aus der Aetherlösung eine aus rothen Nadeln bestehende Krystallisation aus, die sich bei näherer Prüfung thatsächlich als Calycin herausstellte. Die Mutterlauge hiervon wurde mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, gab aber an dieselbe nichts ab, so dass hiermit die Abwesenheit von Aethylpulvinsäure in dieser Flechte nachgewiesen ist. Hierauf wurde die Aetherlösung mit einer verdünnten, wässrigen Lösung von Kaliummonocarbonat gewaschen, die nun zwei Substanzen aufnahm, nämlich eine kleine Menge Calycin, welche im Aether noch zurückgehalten war, sowie Rhizocarpsäure. Letztere wurde durch Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt und bildete nun schöne gelbe Tafeln, welche bei 178°—179° schmolzen und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetyläthylpulvinsäure lieferten. Ohne Zweifel hatte auch Zopf Rhizocarpsäure, keineswegs Aethylpulvinsäure vor sich und wurde derselbe durch den Erhalt von Acetyläthylpulvinsäure beim Kochen seiner gelben Säure getäuscht.

Gasparrinia elegans (Lk.) Tornab.
= *Amphiloma elegans* Körber = *Physcia elegans* Nylander.

Diese Flechte wurde schon von Thomson[1]) unter dem Namen Squamaria elegans, die er von Cockburn Island, in 64° südl. Breite liegend, erhielt, untersucht und darin „Parietin" gefunden.

Ich habe diese Flechte auf dem Sonnenberg bei Feuerbach, auf der Spitze (Mittelspitze) des Watzmanns, wo sie sich überaus prächtig entwickelt vorfindet, und auf Felsblöcken am Lünersee (Vorarlberg) gesammelt. Die hier gesammelte Flechte gab erhebliche Mengen Physcion neben Spuren von Rhizocarpsäure, die vom Watzmann und Lünersee nur Physcion. Dasselbe schmolz durchaus bei 207°.

[1]) Ann. Chem. 53, 266.

0,1475 Grm. bei 100° getrockneter Substanz aus der Flechte von hier gaben 0,3635 Grm. CO_2 und 0,0605 Grm. H_2O.

0,2027 Grm. bei 100° getrockneter Substanz aus der Flechte vom Watzmann gaben 0,5015 Grm. CO_2 und 0,078 Grm. H_2O.

0,2405 Grm. desgl. gaben nach Zeisel's Methode 0,181 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5$:	Gefunden:	
C	67,60	67,21	67,27 %
H	4,22	4,55	4,27 „
OCH_3	10,91	—	9,92 „.

Während das Physcion aus dieser Flechte bezüglich seiner Zusammensetzung, Löslichkeit und Anderem mit dem aus Xanthoria parietina erhaltenen übereinstimmt, so zeigt es doch noch in einem Punkte eine kleine Verschiedenheit, die darin besteht, dass es im reflectirten Lichte mehr roth erscheint als jenes. Es entspricht diese Differenz jener der Farbe der beiden Flechten. Aus diesem Grunde geben blasse Exemplare von dieser Gasparrinia auch ein Physcion, das auch in dem Farbenreflex mit dem des Physcions aus der Wandflechte übereinkommt. Wahrscheinlich ist dieser kleine Unterschied durch einen verschiedenen Gehalt an Protophyscion bedingt, welchen man auf Grund der Resultate, die bei den betreffenden Methoxylbestimmungen bis jetzt erhalten wurden, wohl annehmen kann.

Gasparrinia murorum (Hoffm.) Tornab. = *Amphiloma murorum* Körber.

Diese hier häufig auf Weinbergmauern anzutreffende Flechte lag theils in der Form α) major (Whbg.) Th. Fr., theils in der Form ε) incrustans (Ach.) vor und enthielt als einzigen Bestandtheil das Physcion, dessen Schmelzp. zu 207° bis 208° bestimmt wurde.

Gasparrinia decipiens Arnold,

wurde hier in Feuerbach auf einer Mauer gesammelt. Diese Pflanze bestand aus der entwickelten Flechte, sowie aus der leprösen Form derselben. Beide Formen enthielten als einzigen Bestandtheil das Physcion, dessen Schmelzp. zu 207° gefunden wurde.

Feuerbach bei Stuttgart, Mitte Mai 1898.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

74. Beitrag zur Kenntniss der Jalapinolsäure;

von

N. Kromer.

Das Harz der sog. falschen Jalape wird, wie frühere Untersuchungen[1]) dargethan haben, bei der Hydrolyse mit Mineralsäuren unter anderen Produkten in eine fettartige Säure, welche Jalapinolsäure benannt worden ist, zerlegt.

Sowohl die Zusammensetzung der genannten Säure als auch die Zersetzungen und Umwandlungen, welche sie durch einige Agentien erfährt, sind nicht genügend erforscht; auch konnten bezüglich ihrer Reinheit, wie sie zur Analyse verwandt worden war, Zweifel laut werden.

Demgemäss lasse ich gegenwärtig die Untersuchung über einige Derivate der Jalapinolsäure, welche geeignet sind, einiges Licht über die Constitution derselben zu verbreiten, folgen. Zur Darstellung der Säure diente ein falsches Jalapenharz, das ich der Liebenswürdigkeit der Firma Zimmer & Co. in Frankfurt a./M. verdanke.

Dasselbe wurde zuerst mit Barythydrat behandelt und im Einzelnen so verfahren, wie es bereits früher[2]) von mir mitgetheilt wurde.

Die bei dieser Behandlung erhaltene Jalapinsäure, welche zur Reinigung mehrmals aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt worden war, wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht, und die neben Glycose gewonnene, in Wasser unlösliche Jalapinolsäure durch Waschen mit Wasser von anhaftender Mineralsäure befreit.

Die erhaltene Jalapinolsäure war gefärbt und konnte von färbenden Bestandtheilen dadurch befreit werden, dass eine alkoholische Lösung derselben mit einer zur Fällung der Säure unvollständigen Quantität einer gesättigten wässrigen Barythydratlösung fractionirt gefällt wurde.

---

[1]) Zeitschr. des allgem. österr. Apothekervereins Nr. 18/24. 1895.

[2]) A. a. O.

Diese Reinigungsmethode, sowie diejenige, welche auf der fractionirten Fällung der Fettsäuren mit Magnesiumacetat beruht, konnten nicht befriedigen, da sie nicht unbedeutende Verluste von Material zur Folge hatten und sich nicht geeignet erwiesen, die Einheitlichkeit der Substanz klarzulegen.

Die geeigneteste Methode, die Jalapinolsäure rein zu gewinnen, war, sie in ihre Methyl- und Aethylester, welche gut krystallisirten, überzuführen und aus diesen dann durch Verseifung die Säure zu gewinnen.

Zur Darstellung der Ester wurden je 100 Grm. der Säure in der zweifachen Menge der entsprechenden Alkohole gelöst und unter Eiskühlung so lange trockner Chlorwasserstoff hineingeleitet, bis derselbe nicht mehr absorbirt wurde.

Nach 48stündigem Stehen wurde die Mischung in Eiswasser gegossen und der sich abscheidende Ester mit Wasser gewaschen. Nach mehrmaligem Umschmelzen über Wasser und Trocknen zwischen Fliesspapier wurden die Ester zuerst aus neutralem niedrig siedendem Petroläther, alsdann aus Aether umkrystallisirt.

Das Umkrystallisiren wurde so lange fortgesetzt, bis Aether und Petroläther bei der Krystallisation keine Schwankungen in den Schmelzpunkten der betreffenden Ester hervorriefen.

Der Methylester krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättchen, während der Aethylester in derben, nadelförmigen, einige Centimeter langen Gebilden erhalten wurde.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte, welche im Capillarrohre ausgeführt wurde, lieferte folgendes Resultat:

	Jalapinolsäuremethylester:	Aethylester:
Schmelzpunkt	50°—51°	47°—48°
Erstarrungspunkt	43°—42°	41°—40°.

Die Verbrennung der vorher geschmolzenen, alsdann im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanzen mit Kupferoxyd führte zu folgenden Werthen:

0,1988 Grm. des Methylesters lieferten 0,2165 Grm. H_2O u. 0,521 Grm. CO_2 = 12,09 % H und 71,46 % C.

0,1707 Grm. desselben gaben 0,185 Grm. H_2O u. 0,4451 Grm. CO_2 = 12,04 % H u. 71,10 %.

0,1842 Grm. des Aethylesters gaben 0,204 Grm. H_2O u. 0,4849 Grm. CO_2 = 12,3 % H u. 70,78 % C.

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_{15}H_{30}(OH)CO_2.CH_3$:	$C_{15}H_{30}(OH)CO_2.C_2H_5$:	Methylester:	Aethylester:	
C	71,32	72	71,46	71,10	71,78 %
H	11,88	12	12,09	12,04	12,30 „.

Zur Verseifung der Ester wurden dieselben mit titrirter, alkoholischer Kalilauge 1 Stunde lang auf dem Dampfbade am Rückflussrohre gekocht und der Ueberschuss des angewandten Alkalihydrats zurückgemessen.

20 Ccm. der alkoholischen Lauge wurden durch 27,9 Ccm. $^n/_{10}$-Oxalsäure sowie durch 26,8 Ccm. einer Salzsäure gesättigt.

0,4135 Grm. des Aethylesters wurden mit 20 Ccm. obiger Kalilauge gekocht und erforderten bei der Rücktitration 12,8 Ccm. Salzsäure; mithin wurden 0,079298 Grm. KHO oder 19,17 % KHO = 13,35 % K verbraucht.

2,064 Grm. des Aethylesters wurden mit 80 Ccm. alkoholischer Kalilauge gekocht, von der 1 Ccm. 0,0077556 Grm. KHO enthielt und mit Salzsäure zurücktitrirt, von der 1 Ccm. 0,0058754 Grm. KHO sättigte; verbraucht wurden zur Rücktitration 39,2 Ccm. HCl; somit waren 0,3901323 Grm. KHO = 18,90 % KHO oder 13,16 % K erforderlich gewesen.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{15}H_{30}(OH)CO_2.CH_3$:	$C_{15}H_{30}(OH)CO_2.C_2H_5$:	Methylester:	Aethylester:
KHO	19,30	18,73	19,17	18,73 %.

Die bei der Verseifung abgeschiedene Säure schmolz bei 67°—68° und war optisch inactiv; das durch Neutralisation der Jalapinolsäure mit Ammoniak und darauffolgende Fällung mit Silbersalpeter erhaltene Silbersalz der Säure, welches ziemlich lichtbeständig war, gab nach dem Trocknen im Exsiccator bei der Metallbestimmung folgende Werthe:

0,3171 Grm. der Silberverbindung hinterliessen 0,0896 Grm. Ag = 28,25 % Ag.

	Berechnet für $C_{16}H_{31}AgO_3$:	Gefunden:
Ag	28,49	28,25 %.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Jalapinolsäure.

Zum Nachweise von vorhandenen Hydroxylgruppen wurde die freie Säure mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht, wobei ein schmieriges Produkt erhalten wurde, das schwer rein erhalten werden konnte.

Vollständig gelang der Ersatz der Hydroxylgruppe durch

einen Säurerest, wenn an Stelle der freien Jalapinolsäure ihr Methyl- oder Aethylester gewählt wurde.

Zu diesem Zwecke wurde der Aethylester mit geschmolzenem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid im Einschlussrohre einige Stunden lang auf ca. 180° erhitzt und darauf der Röhreninhalt in einer Porzellanschaale auf dem Wasserbade von unverändertem Essigsäureanhydrid und etwaig vorhandener freier Essigsäure durch Abdampfen befreit.

Die Acetylverbindung wurde hierauf mit Petroläther aufgenommen und hinterblieb nach dem Verdunsten desselben als eine hellgelb gefärbte, ölige Masse, die neutral reagirte und in Aether, Petroläther, Alkohol leicht, in Wasser aber unlöslich war. Durch Kalihydrat wurde sie verseift und schied nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung die freie Jalapinolsäure ab.

Bei 224°—225° und 50 Mm. Druck destillirte die Aethylverbindung unverändert.

Zur Bestimmung der in der Verbindung enthaltenen Acetylgruppe wurde die Methode der directen Titration und die der Destillation angewandt.

1,306 Grm. der Acetylverbindung, welche im Exsiccator getrocknet worden war, wurden mit 60 Ccm. alkoholischer Kalilauge, von der 1 Ccm. 0,00899 Grm. KHO enthielt, auf dem Wasserbade 4 Stunden lang gekocht und mit Salzsäure, von der 1 Ccm. 0,00591447 Grm. KHO sättigte, zurücktitrirt; hierzu waren 18,2 Ccm. Salzsäure erforderlich; mithin waren 0,43175 Grm. KHO = 33,82 % verbracht worden.

Zur directen Bestimmung der Acetylgruppe wurden 2,55 Grm. der Verbindung mit Kalihydrat verseift und der Rückstand nach dem Uebersättigen mit Phosphorsäure der Destillation mit Wasserdämpfen so lange unterworfen, bis das Destillat neutral reagirte.

Das gewonnene Destillat erforderte zur Sättigung 7,4 Ccm. $^n/_1$-KHO = 0,444 Grm. $C_2H_4O_2$ oder 17,41 %.

Wird von dem im ersten Falle gewonnenen Werthe die Menge KHO in Abzug gebracht, welche dem Alkoholrest entspricht, so resultiren für das Acetyl 14,92 % KHO.

	Berechnet für $C_{15}H_{30}O(CH_3CO)CO_2.C_2H_5$:	Gefunden:
1. KHO	32,86	33,82 %
2. $C_2H_4O_2$	17,54	17,41 „.

Einwirkung von Brom auf Jalapinolsäure.

Da die Analysen der erhaltenen Ester nicht im Stande sind, die Frage zu entscheiden, ob der Jalapinolsäure, wie es

angenommen worden war, die Formel $C_{16}H_{30}O_3$, welche einer ungesättigten Verbindung entspricht, zukommt oder ob ihr die Zusammensetzung, welche einer dieser Formel entsprechenden gesättigten Säure zukommt, beigelegt werden muss, wurde eine Behandlung der Säure mit Brom ausgeführt.

Hierbei erwies es sich, dass, wenn Jalapinolsäure, welche vorher in Eisessig oder Chloroform gelöst ist, mit einer Bromlösung in den angegebenen Lösungsmitteln versetzt wird, keine Entfärbung des Broms stattfindet, dass aber die Jalapinolsäure bei längerer Einwirkung von Brom eine beträchtliche Menge des Halogens aufzunehmen vermag.

Wurde Jalapinolsäure in Eisessig gelöst, mit so viel Brom versetzt, dass die Mischung nach 48stündigem Stehen noch braun gefärbt war, und alsdann mit Wasser verdünnt, so schieden sich ölige Tropfen einer Säure aus, die sowohl von Aether, als auch von Petroläther leicht aufgenommen wurden.

Dass hierbei eine Bromaufnahme stattgefunden hatte, wurde einerseits durch die Beilstein'sche Reaction, andererseits durch die Natriumschmelze und nachfolgendes Ansäuern mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat dargethan.

Es blieb somit die Frage offen, ob hier eine Addition oder Substitution durch Halogen vorliegt.

Um die Quantität von Brom zu ermitteln, welche die Jalapinolsäure aufnimmt, und den Einfluss des Lösungsmittels, welchen dieses auf die Bromaufnahme ausübt, darzuthun, wurde die Säure sowohl in einer Lösung von Chloroform, als auch in Eisessig mit einem Ueberschuss von Brom versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur 48 Stunden lang stehen gelassen.

Die Quantität von Brom wurde so gewählt, dass auch nach der angegebenen Zeitdauer die Mischung noch freies Brom enthielt.

Aus dieser wurde das bromhaltige Produkt durch Wasser abgeschieden, und nachdem dasselbe durch Aether, Petroläther oder Chloroform extrahirt worden war, wurde die betreffende Ausschüttelungsflüssigkeit so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses keine saure Reaction mehr erkennen liess.

In allen Fällen wurde das Auftreten von grossen Mengen von Bromwasserstoff wahrgenommen.

0,5014 Grm. des Bromproduktes, welches in Chloroformlösung erhalten wurde, gaben nach Carius 0,3888 Grm. AgBr = 32,99 % Br.

0,5820 Grm. eines Bromproduktes, das aus Eisessiglösung abgeschieden worden war, gaben 0,4256 Grm. AgBr = 31,11 % Br.

0,6948 Grm. eines Bromproduktes, das bei 96 stündiger Einwirkung von Brom auf Jalapinolsäure, die in Eisessig gelöst war, erhalten wurde, gaben 0,58 Grm. AgBr = 35,52 % Br.

Aus den vorstehenden Zahlen ist ersichtlich, dass sich die Bromaufnahme der Jalapinolsäure, was die Dauer der Einwirkung und den Einfluss des Lösungsmittels anbetrifft, in engen Grenzen bewegt, dass aber die Quantität des aufgenommenen Halogens keineswegs constant genannt werden kann.

Alle Bromprodukte waren hellgelb gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrten aber beim Abkühlen zu porzellanartigen Massen. Beim Aufbewahren im Vacuumexsiccator über Aetzkali und Schwefelsäure zersetzten sie sich unter Abgabe von Bromwasserstoff.

Versuche, das halogenhaltige Produkt durch Destillation zu reinigen, schlugen fehl, ebenso führte auch das Bestreben, durch Darstellung von Kalisalzen zum Ziele zu gelangen, zu keinem Resultat.

Wurde das Bromprodukt mit Kaliumcarbonat versetzt, eine kleine Menge Wasser hinzugegeben, bis Lösung unter Kohlensäureentwicklung eintrat und alsdann mit Alkohol das überschüssig angewandte Kaliumcarbonat ausgefällt, so schied sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung eine recht beträchtliche Menge Bromkalium ab, während die zurückbleibende zähflüssige Substanz sehr wechselnde Quantitäten von Halogen enthielt.

So gaben 0,4042 Grm. der Substanz, welche aus dem obengenannten Produkte mit einem Gehalte von 35,52 % Br erhalten wurden, nach vorheriger Behandlung mit Kaliumcarbonat, bei der Brombestimmung nach Carius 0,1516 Grm. AgBr = 15,95 % Br.

Wäre die Einwirkung des Broms auf Jalapinolsäure in der Weise vor sich gegangen, dass im ersten Falle 2 Atome Brom eingetreten sind und bei der Behandlung mit Kaliumcarbonat eines dieser Atome abgespalten worden ist, so müssten bei der Behandlung der Fettsäure mit Brom 37,20 % Br (berechnet für $C_{16}H_{30}Br_2O_3$) oder 22,79 % Br (berechnet für $C_{16}H_{31}BrO_3$) erhalten werden.

Um die Quantität des Halogens zu bestimmen, welche die Jalapinolsäure direct aufzunehmen vermag, wurde eine gewogene Menge vorher getrockneter Säure mit einer gewogenen Quantität (entsprechend 2 Atomen) getrockneten Bromes in Chloroformlösung zusammengebracht und 48 Stunden lang der Einwirkung überlassen.

5,05 Grm. Jalapinolsäure, mit 3,2 Grm. Brom in Reaction gebracht, gaben nach dem Abdestilliren des Chloroforms im Vacuum 7,12 Grm. Gesammtrückstand.

Das abdestillirte Chloroform enthielt ausser freiem Brom bedeutende Mengen Bromwasserstoff. Der Rückstand erstarrte in den Krystallisationen der unveränderten Jalapinolsäure, die von flüssigen Antheilen der bromhaltigen Substanz durchsetzt waren.

Unter den angegebenen Bedingungen hatte die Jalapinolsäure 40,99% Br aufgenommen, während, wenn ihr die Zusammensetzung $C_{16}H_{30}O_3$, die einer ungesättigten Säure entspricht, zukäme, sie 59,25% Br hätte direct addiren müssen.

Dass hier die Bromaufnahme nicht unter Addition, sondern unter Ersatz von Wasserstoffatomen stattgefunden hat, beweist das gleichzeitige Auftreten von Halogenwasserstoff.

Hoehnel[1]) beschreibt bei Gelegenheit der Untersuchung der Convolvulinolsäure einen Versuch, der in der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Jalapinolsäure besteht, und ihm eine gut krystallisirte Bromverbindung vom Schmelzpunkte ca. 10° lieferte.

Eine Brombestimmung ist von ihm nicht ausgeführt worden.

Reduction der Jalapinolsäure mittelst Jodwasserstoff.

Zur Ueberführung der Jalapinolsäure in die sauerstoffärmere Fettsäure leistete die Methode von Alex. Saytzeff, welche auf der directen Einwirkung der zu reducirenden Fettsäure auf Jodphosphor bei Gegenwart von Jodwassersoffsäure beruht, vorzügliche Dienste.

Zu diesem Zwecke wurden 20 Grm. des Methylesters auf 40 Grm. Jodphosphor geschüttet, die Mischung mit einer kleinen Menge Jodwasserstoffsäure, an Stelle dieser kann auch

[1]) Arch. d. Pharm. 234, Heft 9. (1896.)

Wasser angewandt werden, befeuchtet und 24 Stunden lang der Ruhe überlassen; hierauf wurde die Mischung auf dem Wasserbade bis zum völligen Aufhören der Jodwasserstoffentwicklung erwärmt.

Die neben phosphoriger Säure hinterbliebene Jodfettsäure blieb beim Abkühlen der Mischung flüssig, wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in alkoholischer Lösung bei Siedehitze mit Zink und Salzsäure reducirt.

Die aus der Alkohollösung gewonnene Fettsäure wurde zur Zerstörung derartiger Verbindungen mit Kalilauge erhitzt, die trockene, pulverförmige Masse mit Aether behandelt und die Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt.

Nachdem die Säurs einige Mal durch Umschmelzen über Wasser von Mineralsäure befreit worden war, wurde sie aus Petroläther, Aether und Alkohol umkrystallisirt.

Letzteres Lösungsmittel diente dazu, die Einheitlichkeit der Säure darzuthun, was in der Weise geschah, dass dieselbe fractionirt, aus Alkohol krystallisirt und der Schmelzpunkt der erhaltenen Fractionen bestimmt wurde.

Es wurden 6 Fractionen erhalten, die in farblosen, wohlausgebildeten rhombischen Blättchen krystallisirten, bei 65°—66° schmolzen und bei 63°—62° erstarrten.

Eine alkalische Chamäleonlösung wurde durch die Säure nicht entfärbt.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Werthe erhalten:

0,1842 Grm. der Säure gaben 0,2117 Grm. H_2O u. 0,504 Grm. CO_2 = 12,76% H u. 74,61% C.

0,151 Grm. derselben gaben 0,172 Grm. H_2O u. 0,41443 Grm. CO_2 = 12,65% H u. 74,82% C.

	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	75,0	74,61	74,82 %
H	12,5	12,76	12,65 „.

Die Silberverbindung der Säure wurde aus dem Natronsalze, welches aus kochendem Alkohol umkrystallisirt worden war, durch Doppelzersetzung mit Silbernitrat als weisser, in Wasser unlöslicher, lichtbeständiger Niederschlag erhalten.

Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, gab die Verbindung bei der Metallbestimmung folgendes Resultat:

0,344 Grm. derselben gaben 0,101 Grm. Ag = 29,36 % Ag.
0,502 Grm. des Salzes lieferten 0,149 Grm. Ag = 29,68 % Ag.

	Berechnet für $C_{16}H_{31}AgO_2$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	29,74	29,36	29,68 %

Die Kohlenstoffbestimmung sowie die Analyse des Silbersalzes ergaben Werthe, welche einer Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O_2$ zukommen.

Von den bislang bekannten Säuren der genannten Formel unterscheidet sich die vorstehende Hexadecylsäure durch den Schmelzpunkt und die weiter unten zu beschreibenden Oxydationsprodukte, welche sie unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat bildet. Demnach ist die vorstehende Hexadecylsäure mit den bis jetzt bekannten Säuren von den Formel $C_{16}H_{32}O_2$, der Palmitinsäure und der Diheptylessigsäure $CH(C_7H_{15})_2CO_2H$ nicht identisch, sondern nur isomer. Taverne[1]) erhielt bei der Reduction der Convolvulinolsäure eine Pentadecylsäure, $C_{15}H_{30}O_2$ vom Schmelz. 48°. Die vorliegende Hexadecylsäure ist, wie es die weitere Oxydation der Oxysäure zeigen wird, mit der von Taverne isolirten Säure homolog.

Oxydation der Jalapinolsäure mittelst Kaliumpermanganat.

Zu diesem Zwecke wurde Jalapinolsäure in alkalischer Lösung mit so viel Kaliumpermanganat versetzt, dass auf 1 Mol. der ersteren 1 Atom activer Sauerstoff in Reaction gelangte, um die bei dieser Zersetzung etwa auftretenden intermediären Produkte kennen zu lernen.

20 Grm Jalapinolsäure wurden mit ca. 200 Ccm. Wasser übergossen, 16 Grm. Kalihydrat hinzugegeben und zu dieser Mischung, welche vorher auf 50°—60° erwärmt war, allmählich eine Lösung von 8 Grm. Kaliumpermanganat in 200 Ccm. Wasser gebracht.

[1]) Dissertation S. 33, Heidelberg 1894.

Die Reaction vollzog sich verhältnissmässig schnell und war nach 3 Stunden beendet. Die Mischung wurde auf dem Dampfbade erhitzt und von den suspendirten Manganoxyden durch Filtration getrennt. Letztere wurden nochmals mit heissem Wasser anhaltend ausgewaschen und die erhaltenen Waschwässer mit dem Filtrat vereinigt.

Beim Sättigen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure fiel eine kalihaltige Verbindung in weissen, flockigen Krystallen heraus, welche sich bei der näheren Untersuchung als ein saures Salz der unveränderten Jalapinolsäure erwies.

Durch Zersetzung dieser Verbindung mit Salzsäure wurde eine Säure erhalten, die den Schmelzp. 68°—69° hatte und bei 64°—63° erstarrte. (Jalapinolsäure schmolz bei 68°.)

0,3232 Grm. der bei 110°—120° bis zum constanten Gewichte getrockneten Verbindung hinterliessen nach dem Verbrennen und Befeuchten des Rückstandes mit Schwefelsäure 0,0498 Grm. $K_2SO_4 = 6{,}91\%$ K.

	Berechnet für $C_{16}H_{31}KO_3 + C_{16}H_{32}O_3$:	Gefunden:
K	6,70	6,91 %.

Die Gesammtmenge der Jalapinolsäure, die aus dem Kaliumsalz abgeschieden wurde, betrug 18,1 Grm.

Das mit Kohlensäure gesättigte Filtrat, welches vom ausgeschiedenen Salze befreit worden war, wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und, mit Schwefelsäure angesäuert, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Das Destillat war schwach sauer und lieferte nach dem Sättigen mit Pottasche, Eindampfen und Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten des letzteren 0,8 Grm. der Kaliumverbindung einer flüchtigen Säure.

Nach dem Geruch des Aethylesters, welcher durch Erwärmen des Salzes mit Aethylalkohol und Schwefelsäure erhalten wurde, konnte eine der Valeriansäuren, namentlich Methyläthylessigsäure vorausgesetzt werden.

Diese Säure entsteht, wie weiter gezeigt werden soll, bei energischer Oxydation aus der Jalapinolsäure in grösserer Quantität.

Die bei der Oxydation unverändert gebliebene Jalapinolsäure wurde nochmals mit einer solchen Quantität von Kaliumpermanganat der Reaction unterworfen, dass auf 1 Mol. der Säure 1 Atom Sauerstoff kam und mit dem Reactionsgemisch

wie beschrieben verfahren. Das Resultat, welches hierbei erzielt wurde, deckte sich mit dem bei vorstehend angeführtem Versuche erhaltenen.

Da die angewandten Oxydationsbedingungen keine Sprengung der Kohlenstoffgruppirung im Molekül der Jalapinolsäure hervorriefen, wurde eine neue Menge von Jalapinolsäure mit so viel Permanganat behandelt, dass auf 1 Mol. der Säure 4 Atome activer Sauerstoff kamen.

20 Grm. Jalapinolsäure wurden mit 32 Grm. Kalihydrat und ca. 200 Ccm. Wasser in Lösung gebracht, alsdann auf ca. 50° erwärmt und eine Lösung von 32 Grm. Kaliumpermanganat in 400 Ccm. Wasser allmählich hinzugegeben.

Das Reactionsgemisch wurde durch Filtriren von den Oxyden des Mangans getrennt, und in das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat Kohlensäure bis zur Sättigung geleitet. Auch hier schied sich das vorher erwähnte saure Kaliumsalz der Jalapinolsäure in weissen Flocken aus, aus welchen die Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt wurde.

Die Säure erstarrte in den charakteristischen Krystallisationen der Jalapinolsäure, schmolz bei 67°—68° und erstarrte bei 63° — 62°. Aus Alkohol krystallisirt, wurde in kleiner Quantität eine Fraction erhalten, die bei 68°—69° schmolz und bei 64° erstarrte, während die Hauptmenge aus dem bei 67°—68° schmelzenden Antheile bestand.

Wie weiter gezeigt werden soll, entstehen bei der Oxydation Säuren von höherem Schmelzpunkte, die ebenfalls in Wasser schwer löslich sind, und es ist sehr möglich, dass der den höheren Schmelzpunkt aufweisenden Fraction kleine Mengen dieser den Schmelzpunkt erhöhenden Säuren beigemischt waren.

Die Gesammtmenge der durch Kohlensäure abgeschiedenen Säure, welche der Oxydation entgangen war, betrug, im lufttrocknen Zustande gewogen, etwa 10 Grm.

Die mit Kohlensäure gesättigte, vom jalapinolsauren Salz abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Verdampfungsrückstand mit Alkohol anhaltend extrahirt.

Der in Alkohol lösliche Theil, welcher neben anderen Salzen die Kalisalze der flüchtigen Säuren enthalten musste, sowie der in genanntem Lösungsmittel unlösliche Theil, der

neben Kaliumcarbonat noch Kaliverbindungen organischer Säuren, welche in Alkohol schwer oder unlöslich waren, enthalten konnte, wurden gesondert untersucht.

A) Der in Alkohol unlösliche Theil des Verdampfungsrückstandes wurde mit Schwefelsäure angesäuert und der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen.

Das Destillat reagirte neutral, aber der Destillationsrückstand schied beim Erkalten glänzende Blättchen aus, die, unter dem Mikroskop betrachtet, theils aus regelmässigen Rhomben, theils aus solchen, die in den der Diagonale entsprechenden Ecken abgestumpft waren, bestanden und somit, von der Oberfläche aus gesehen, sechsseitige Blättchen vorstellten.

Die Krystalle wurden abfiltrirt und die rückständige, schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Letzteres Lösungsmittel hinterliess beim Verdunsten einen unbedeutenden Rückstand. Die Krystalle waren in Alkohol, Aether und kochendem Wasser schwer löslich. Beim Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung schied sich die Substanz krystallinisch aus. Die alkoholische Lösung der Krystalle reagirte stark sauer und trieb aus den löslichen kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus.

Zur Reinigung wurde die Säure mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Gesammtmenge der erhaltenen Säure betrug etwa 1,8 Grm.

Die Säure schmolz im Capillarrohre bei 131°—133° und erstarrte bei 125,5—124°.

Das Silbersalz derselben wurde durch Fällung der Ammoniakverbindung mit Silbernitrat erhalten. Dasselbe war vollkommen weiss, lichtbeständig, im trocknen Zustande stark elektrisch und wurde zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

0,298 Grm. des Silbersalzes hinterliessen 0,1535 Grm. Ag = 51,50 % Ag.
0,201 Grm. derselben Verbindung gaben 0,1041 Grm. Ag = 51,79 % Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Ag_2O_4$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	51,92	51,51	51,79 %.

Die erhaltenen analytischen Werthe kommen einer Sebacinsäure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_4$ zu. Eine solche Säure vom Schmelzp. 127° ist bei der Oxydation oder auch

trocknen Destillation von vielen Fetten und fetten Oelen erhalten worden. Krafft und Nördlinger[1]), welche sie durch Destillation reinigten, fanden für dieselbe den Schmelzp. 133° bis 133,5°.

Mayer[2]) erhielt die Sebacinsäure bei der Oxydation des Jalapenharzes mittelst Salpetersäure und nannte sie wegen des niederen Schmelzpunktes (108°—109°) Ipomsäure. Taverne[3]) oxydirte Convolvulinolsäure mit Salpetersäure und erhielt eine Sebacinsäure vom Schmelzp. 116°. Hoehnel[4]) behandelte dieselbe Säure mit Salpetersäure sowie mit Kaliumpermanganat und gelangte in beiden Fällen zu einer Sebacinsäure, die übereinstimmend bei 108°—109° schmolz und die er Ipomsäure nannte.

B) Der in Alkohol lösliche Theil des Verdampfungsrückstandes wurde vom Alkohol befreit und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation mit Wasserdämpfen so lange unterworfen, bis das Destillat neutral reagirte.

Der im Kolben verbliebene Rückstand bestand aus gelben Oeltropfen, die beim Erkalten erstarrten, auch schied die Flüssigkeit einen weissen, flockigen Körper, der deutlich krystallinische Structur erkennen liess, in nicht unbedeutender Menge ab. Die Untersuchung des in Alkohol löslichen Theiles der Kaliumverbindungen, die bei der Oxydation der Jalapinolsäure erhalten waren, zerfiel somit in die Trennung der mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheile und solcher Körper, die sich nicht bei der angegebenen Arbeitsmethode verflüchtigten.

Das Destillat, welches sauer reagirte, wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Der Rückstand von der Alkoholextraction war vollkommen weiss gefärbt und bestand aus den Kaliverbindungen der flüchtigen Säuren. Die Gesammtmenge derselben betrug etwa 4,0 Grm.

---

[1]) Ber. 22, 818.
[2]) Ann. Chem. 83, 143; 95, 160.
[3]) Dissertation, S. 35. Heidelberg 1894.
[4]) Arch. d. Pharm. 234, Heft 9 (1896).

Die aus dem Salze abgeschiedene Säure wurde in ihr Kalisalz übergeführt und alsdann mit Silbernitrat fractionirt gefällt.

I. Fraction:

0,3035 Grm. der getrockneten Verbindung hinterliessen 0,157 Grm. Ag = 51,72 % Ag.

II. Fraction:

0,2515 Grm. der Verbindung gaben 0,131 Grm. Ag = 52,08 % Ag.

III. Fraction:

0,2618 Grm. derselben Verbindung gaben 0,140 Grm. Ag = 53,47 % Ag.

IV. Fraction:

0,2240 Grm. derselben Verbindung gaben 0,1233 Grm. Ag = 55,04 % Ag.

V. Fraction:

0,2647 Grm. derselben Verbindung gaben 0,1502 Grm. Ag = 56,74 % Ag.

Die Fractionen 1 und 2 waren vollkommen weiss und überwogen der Quantität nach die Fractionen 3, 4 und 5, letztere waren durch reducirtes Silber grau gefärbt. Das von der Fällung hinterbliebene Filtrat war durch reducirtes Silber getrübt.

Zur Darstellung eines Kalksalzes wurden die Silbersalze der Fällung 1 und 2 mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether anhaltend ausgeschüttelt. Dem Aether wurde die Säure durch kleine Mengen von Wasser entzogen, und letztere Flüssigkeit mit frischgefälltem Calciumcarbonat gesättigt. Die vom überschüssigen Calciumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und alsdann der Krystallisation überlassen.

Die Krystalle des Kalksalzes wurden durch Pressen zwischen Filtrirpapier von anhaftender Mutterlauge befreit und der Analyse unterzogen.

0,5155 Grm. der Calciumverbindung verloren im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure 0,0275 Grm. H_2O, hierauf bei 110° 0,0356 Grm. H_2O, mithin im Ganzen = 0,0631 Grm. H_2O = 12,24 % H_2O.

0,4755 Grm. des bei 110° getrockneten Kalksalzes gaben 0,2695 Grm. $CaSO_4$ = 16,66 % Ca.

Den analytischen Werthen nach zu urtheilen, wie sie bei der Analyse des Silbersalzes der ersten Fällungen und des Kalksalzes erhalten worden sind, liegt hier eine der Valeriansäuren vor.

Berechnet für $C_5H_9AgO_2$:		Für das Silbersalz wurden erhalten:	
Ag	51,67	51,72	52,08 %.

	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca+2H_2O$:	Das Kalksalz lieferte:
H_2O	12,94	12,24 %.
	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca$:	Das Kalksalz lieferte:
Ca	16,53	16,66 %.

Zur weiteren Identificirung der erhaltenen Säure wurde die Löslichkeit des Silbersalzes in der Weise bestimmt, dass das sorgfältig ausgewaschene und abgepresste Salz, welches vollkommen weiss war, mit einer zur Lösung unvollständigen Menge Wasser auf dem Dampfbade längere Zeit auf 100° erhitzt wurde. Nachdem die Flüssigkeit heiss filtrirt worden war und bis zum Erkalten geschüttelt wurde, hatte sich aus derselben eine nicht unbedeutende Menge des Silbersalzes in weissen, nadelförmigen Krystallen abgeschieden. In dem Filtrate wurde alsdann das gelöste Silbersalz nach der Methode von Volhard durch Titration mittelst Rhodanlösung bestimmt.

Beim Erhitzen des gefällten als auch des aus wässriger Lösung krystallisirten Salzes mit Wasser trat stets eine Reduction des Salzes ein.

10 Ccm. einer Lösung des durch Fällen aus dem Kalksalze bereiteten Silbersalzes verbrauchten 2,95 Ccm. einer Rhodanlösung, von der 1 Ccm. 0,011612 Grm. Ag oder 0,0224713 Grm. $C_5H_9AgO_2$ fällte. Mithin enthielten 10 Ccm. obiger Lösung 0,066290335 Grm. Silbersalz oder 100 Theile Wasser lösten rund 0,663 Theile Salz.

10 Ccm. einer Lösung des durch Krystallisation erhaltenen Salzes verbrauchten 2,4 Ccm. Rhodonlösung = 0,05393112 Grm. Salz; somit waren in 100 Theilen Lösung 0,539 Theile Salz.

Die von mir für dieses Salz gefundene Löslichkeit entspricht derjenigen, die H. Eltekow[1]) für das methyläthylessigsaure Silber fand. Derselbe ermittelte, dass 100 Grm. einer wässrigen Lösung des genannten Salzes 0,575 Grm. Silbersalz enthalten. Conrad und Bischoff[2]) wiederum fanden für das genannte Silbersalz eine Löslichkeit von 1,128 Grm. in 100 Thln. Wasser.

Taverne[3]) erhielt bei der Oxydation der Convolvulinolsäure mittelst rauchender Salpetersäure eine optisch active Methyläthylessigsäure, von deren Silbersalz sich 1,13 Grm. in 100 Thln. Wasser lösten.

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 9, 163—177.

[2]) Ann. Chem. 204, 151.

[3]) Dissertation, Heidelberg 1894.

Zum gleichen Resultate gelangte Hoehnel[1]), indem er für das von ihm isolirte Silbersalz eine Löslichkeit von 0,998 Grm. in 100 Ccm. Wasser fand.

Was die Eigenschaften des methyläthylessigsauren Calciums anbetrifft, so krystallisirt dasselbe nach den Untersuchungen von Schmidt[2]) mit 5 Mol. Wasser, während von mir für das vorliegende Salz 2 Mol. Krystallwasser ermittelt worden sind.

D. Milojkovic[3]) beobachtete, dass das methyläthylessigsaure Calcium je nach der Temperatur Kalksalze mit 5,3 Mol. oder 1 Mol. Wasser zu bilden vermag.

Nach der Entfernung der Methyläthylessigsäure durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen hinterblieben im Kolben, wie bereits oben erwähnt wurde, gelbe, ölige Tropfen, die beim Abkühlen erstarrten, wobei sich gleichzeitig aus der Flüssigkeit weisse, mikroskopische, zu Drusen vereinigte Krystalle abschieden. Die Flüssigkeit wurde vom ausgeschiedenen Antheile durch Filtration getrennt und das schwefelsäurehaltige Filtrat zur Extraction von etwa gelösten Körpern mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine kleine Menge eines weissen, fettartigen Körpers, die zur Hauptmenge hinzugegeben wurde.

Zur Trennung des Fettsäuregemenges wurde dasselbe auf dem Wasserbade von Wasser befreit und der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Aether behandelt. Diese Operation wurde einigemal wiederholt, wobei ein in Aether schwer löslicher Rückstand, der sich als Sebacinsäure vom Schmelzpukte 132°—132° erwies, und ein in Aether leicht löslicher Antheil, der wiederum aus einem krystallinischen Antheil bestand, welcher von einer amorphen gelben Säure durchsetzt war, erhalten wurde.

Ein Versuch, die Isolirung der beiden Säuren auf Grund der Löslichkeit der Bleisalze in Aether oder Alkohol zu bewirken, führte zu keinem Resultate, da es sich zeigte, dass die Bleiverbindungen dieser Säuren hinsichtlich der Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln keine nennenswerthen Unterschiede zeigten.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 234, 9. Heft 1896.
[2]) Ann. Chem. 208, 256. (1881.)
[3]) Nach Jahrbuch der organ. Chemie von Gaetano Minunni 1893.

Wenngleich auch langwierig, so führte der Weg zum Ziele, dass das Säuregemenge wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde. Die bei gewöhnlicher Temperatur schmierige Säure, in welcher keine Krystallisation erkannt werden konnte, löste sich nicht in Wasser und blieb in sehr geringer Menge zurück, so dass mit ihr keine Analyse ausgeführt werden konnte, während sich die krystallinische Säure beim Eindampfen und darauffolgendem Abkühlen der auf ein kleines Volumen eingedampften Lösung in weissen Krystalldrusen abschied.

Das Lösen und Abkühlen der Substanz in genannter Flüssigkeit wurde so lange wiederholt, bis keine Schwankungen in dem Schmelzpunkte mehr beobachtet werden konnten.

Die Säure war vollkommen weiss gefärbt, löste sich in Alkohol und Aether leicht und wurde zur Reinigung einigemal aus erstgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt.

Zur Analyse wurde sie auf dem Wasserbade geschmolzen, nach dem Erkalten fein zerrieben und im Exsiccator getrocknet. Im Ganzen wurden bei der Oxydation ca. 1,5 Grm. derselben abgeschieden. Die Säure schmolz bei 89°—91° und liess keinen scharf begrenzten Erstarrungspunkt erkennen.

Zur Gewinnung des Silbersalzes wurde die Säure mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbersalpeter gefällt. Das Silbersalz stellte, mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen, alsdann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, ein weisses, lichtbeständiges, stark elektrisches Pulver vor.

0,334 Grm. des Silbersalzes gaben 0,1705 Grm. Ag = 51,04% Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Ag_2O_4$:	Gefunden:
Ag	51,92	51,04 %.

1. 0,1961 Grm. der getrockneten Säure gaben 0,1563 Grm. H_2O und 0,4177 Grm. CO_2 = 8,85% H und 58,08% C.

2. 0,1665 Grm. derselben Substanz lieferten 0,1337 Grm. H_2O und 0,356 Grm. CO_2 = 8,92% H und 58,30% C.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	59,40	58,08	58,30 %
H	8,91	8,85	8,92 „.

Wie die vorstehenden Zahlen beweisen, weicht der für diese Säure gefundene Kohlenstoffgehalt erheblich von dem

ab, den eine Säure von der Zusammensetzung einer Sebacinsäure erfordert, während der Metallgehalt des Silbersalzes dieselbe wahrscheinlich macht.

Die Möglichkeit, dass hier eine nicht genügend gereinigte Säure oder ein Säuregemenge vorliegt, muss offen gelassen werden, weil die bei der Oxydation entstandene Quantität keine weiteren Versuche zuliess.

Es möge aber hier nochmals hervorgehoben werden, dass die aus heissem Wasser und aus Aether krystallisirte Säure weiss war und unter dem Mikroskope betrachtet in Drusen krystallisirte, also eine Krystallisation aufwies, die sich wesentlich von der isolirten Sebacinsäure unterschied.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass die von Mayer[1]) bei der Oxydation des Jalapenharzes mittelst Salpetersäure erhaltene Sebacinsäure von der Formel $C_{10}H_{18}O_4$ und dem Schmelzpunkte 108°—109°, die er Ipomsäure nannte, aus einem Gemenge der Sebacinsäure vom Schmelzpunkte 131°—133° und der vorstehenden Säure, die bei 89°—91° schmolz, bestand.

Nicht unerwähnt möge das gleichzeitige Auftreten von Methyläthylessigsäure und einer Sebacinsäure hinsichtlich des Umstandes sein, dass Pagenstecher[2]) eine derartige Säure vom Schmelzpunkte 184°—194° bei der Behandlung von Methylbromäthylessigsäure mittelst Natriumamalgam erhielt.

Diese Bildung, welche analog der Entstehung der Pinakone aus den Ketonen und Aldehyden ist, vollzieht sich nach der Ansicht Pagenstecher's bei augenblicklichem Mangel von Wasserstoff durch gegenseitige Sättigung von ungesättigten Resten.

Fasse ich die bei der vorstehenden Untersuchung erhaltenen Resultate zusammen, so ergiebt sich:

1. Die Jalapinolsäure ist eine Oxyhexadecylsäure (Hexadekanolsäure) von der Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O_3$, die mit der normalen Hexadekanolsäure nicht identisch, sondern isomer ist.

2. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe kann durch Säurereste in der Weise ersetzt werden, dass auf die Ester der

[1]) A. a. O.

[2]) Ann. Chem. 195, 121.

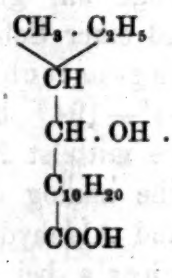
Oxysäure das Säureanhydrid einwirkt. Der erhaltene Ester von der Zusammensetzung ($C_{15}H_{30}.OCOCH_3.CO_2C_2H_5$) war flüssig und destillirte bei vermindertem Druck ohne Zersetzung.

3. Die Oxysäure addirt kein Brom, doch ist sie im Stande, Brom unter Substitution aufzunehmen und ein flüssiges Bromprodukt zu liefern, das sich nicht einheitlicher Natur erwies.

4. Durch Reduction mit Jodwasserstoff wird die Oxysäure in eine Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$ übergeführt, die mit den bislang bekannten Säuren dieser Formel nicht identisch, sondern nur isomer ist.

Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die Jalapinolsäure in Methyläthylessigsäure, Sebacinsäure und in eine mit der Sebacinsäure vielleicht isomere Säure vom Schmelzpunkt 89°—91° zerlegt.

Den erhaltenen Resultaten nach kann die Constitution der Jalapinolsäure = Oxyhexadecylsäure durch folgende Formel veranschaulicht werden:



Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Alex. Saytzeff an dieser Stelle für das mir zu Theil gewordene liebenswürdige Entgegenkommen und die seltene Bereitwilligkeit, mit welcher er mir sein Laboratorium zur Verfügung stellte, meinen Dank auszusprechen.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXV. Ueber Condensationen der Isatinsäure zu Derivaten der Cinchoninsäure;

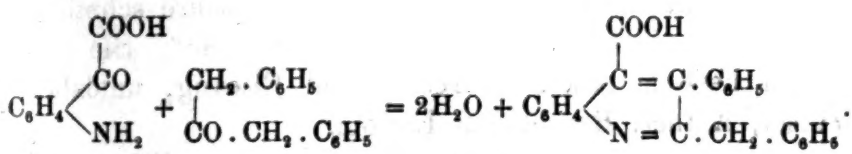
von

C. Engelhard.

Im Anschluss an die von W. Pfitzinger in dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichte Untersuchung über Derivate der Cinchoninsäure wurden auf Veranlassung von Prof. E. von Meyer die im Folgenden mitgetheilten Versuche ausgeführt.

I. α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure.

Die bis jetzt noch unbekannte α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure entsteht aus Isatinsäure und Dibenzylketon nach folgender Gleichung:



20 Grm. Isatin wurden mit 80 Ccm. Kalilauge von ca. 30% einige Zeit zum Sieden erhitzt, dann zur Lösung 150 Ccm. Alkohol und 30 Grm. Dibenzylketon, das durch Destillation von phenylessigsaurem Kalk dargestellt war, zugefügt und das Reactionsgemisch 8 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Vertreiben des Alkohols durch Erhitzen in offener Schaale wurde der Rückstand — das Kaliumsalz der α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure darstellend — mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, um Schmieren, Zersetzungsprodukte des Dibenzylketons, zu entfernen, die sonst eine Reinigung der ausgefällten freien Säure erschweren würden. Aus der durch Erwärmen vom Aether befreiten Lösung des Kaliumsalzes wurde die freie Säure mit wenig verdünnter Salzsäure als röthlich gelber Niederschlag gefällt. Nach 24stündigem Stehenlassen, da sonst schwer

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 283.

filtrirbar, wurde die Säure abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Um die α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure rein zu erhalten, wurde sie mit wenig Wasser verrieben, durch kohlensaures Natron zur Lösung gebracht, auf ca. einen Liter verdünnt und mit ca. 50 Grm. Chlornatrium versetzt. Nach zwei Tagen war die färbende Verunreinigung fast vollständig in Form feiner, brauner Flocken ausgeschieden. Nach dem Filtriren wurde die Lösung unter Umrühren mit wenig verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wobei die freie Säure als ziemlich farbloser Niederschlag ausfiel, der sich unter dem Mikroskop als aus sehr feinen, zum Theil zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen bestehend erwies. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus abs. Alkohol wird die Säure analysenrein in feinen, weissen, mikrokrystallinen Nädelchen erhalten, aus verdünnteren Lösungen manchmal auch in perlmutterglänzenden Blättchen, die, wie deutlich unter dem Mikroskop zu erkennen ist, aus fächerförmig übereinander gelagerten, farblosen monoklinen Täfelchen bestehen.

Die reine α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure schmilzt bei 293°—295°, sie erweicht schon vorher bei 285°. Sie ist löslich in heissem Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin.

Die Constitution der aus Isatinsäure mit Dibenzylketon gewonnenen Säure ergiebt sich ohne weiteres als die einer α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure.

Analyse:

1. 0,1036 Grm. Substanz gaben 0,3100 Grm. CO_2 = 81,60 % C und 0,0516 Grm. H_2O = 5,53 % H.

2. 0,2736 Grm. Substanz gaben bei 18° und 747 Mm. Druck 10,0 Ccm. N = 4,14 % N.

	Berechnet für $C_{23}H_{17}NO_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	81,42	81,60 %	—
H	5,01	5,53 „	—
N	4,13	—	4,14 %.

Salze.

Die α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure ist sowohl Säure, als auch Base, doch sind die basischen Eigenschaften infolge Anhäufung negativer Radicale nur gering ausgebildet. Die Säure-

salze sind sehr unbeständig und werden durch Wasser zerlegt. Das salzsaure Salz wird erhalten beim Erhitzen der Säure in mässig conc. Salzsäure und nachherigem Erkaltenlassen und zwar in wohlausgebildeten Nadeln. Ein Platindoppelsalz wird auf Zusatz einer starken Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure nicht gebildet. Aus der Lösung des Sulfates, das durch Erhitzen der Säure mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, fällt Kaliumbichromat ein flockiges, orangegelbes Chromat.

Ein Pikrat wurde erhalten durch Lösen der α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure in kalt gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung auf dem Wasserbade. Beim Erkalten krystallisirten grünlichgelbe Nadeln aus, die durch Auswaschen mit abs. Alkohol ein deutlich verändertes Aussehen annahmen. Diese Erscheinung ist eine Folge der Wiederabgabe von Pikrinsäure. Eine Stickstoffbestimmung ergab daher einen 4% zu geringen Werth.

Mit Basen liefert die α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure beständige Salze. Sie ist leicht löslich in Sodalösung, Natronlauge und Ammoniak. Das Natriumsalz wird aus seiner Lösung durch conc. Natronlauge in langen, haarfeinen, weissen Nädelchen abgeschieden.

Aus einer conc. Lösung des Natriumsalzes fällt Magnesiumsulfat einen dichten, weissen, aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Kupfersulfat fällt einen flockigen, blassgrünen Niederschlag.

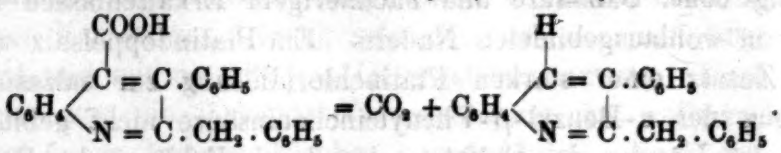
Silbersalz: Dasselbe wurde erhalten als weisser, flockiger Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu einer schwach ammoniakalischen Lösung der Säure. In Wasser ist er, wenn auch sehr schwer, so doch nicht völlig unlöslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen Nädelchen.

Analyse:

0,3262 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0792 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{23}H_{16}NO_2Ag$:	Gefunden:
Ag	24,22	24,28 %.

Spaltung der α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure in Kohlensäure und α-Benzyl-β-Phenylchinolin.



Bei dieser Zerlegung der α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure wurden höchst unreine, schwer zu reinigende Produkte erhalten, sei es nun, dass die Abspaltung durch Erhitzen mit Natronkalk oder Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt vorgenommen wurde. Im ersteren Falle wurde eine schmutzig dunkelgrüne, im letzteren eine dunkelbraune Schmiere erhalten, die selbst im Vacuum weder fest wurde, noch eine Abscheidung von Krystallen erkennen liess. Mit Wasserdampf konnten hieraus nur Spuren der Base überdestillirt werden. Um die reine Base zu erhalten, wurde das Rohprodukt in der zur Lösung genügenden Menge conc. Schwefelsäure gelöst und diese Lösung zunächst mit Wasser verdünnt. Hierbei schied sich ein Theil wieder als dunkel gefärbte Schmiere ab. Aus der schwefelsauren Lösung wurde die Base in schwach gefärbten Flocken mit Natronlauge ausgefällt und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Stangenkali getrocknet und hinterliess nach dem Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in geringer Menge ein schwach bräunlich gefärbtes, zäh flüssiges Oel, das in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Thierkohle gekocht wurde. Die alkoholische Lösung war nach dem Filtriren völlig farblos, zeigte nur blaue Fluorescenz. Durch langsames Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur wurde wiederum ein öliger Rückstand erhalten, der noch schwach gefärbt war. Im Vacuum über Schwefelsäure schieden sich kleine Kryställchen ab, doch wurde der grössere Theil des gewonnenen Produktes auch nach längerer Zeit nicht krystallinisch. Ein günstigeres Resultat konnte dadurch, dass das Rohprodukt direct in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht, sonst aber wie oben verarbeitet wurde, auch nicht erhalten werde

Auf eine Analyse musste deshalb verzichtet werden, und wurde nur das Platindoppelsalz der Base analysirt.

Die Base wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt und mit Platinchlorid versetzt. Nach dem Erkalten wurde das orangegelbe Platinsalz mit Wasser abgeschieden, da es in alkoholischer Salzsäure löslich ist. Es schmilzt, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 208°; einzelne Partikelchen beginnen bereits bei 203° zu schmelzen.

Analyse:

1. 0,2616 Grm. Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet 0,0100 Grm. an Gewicht.

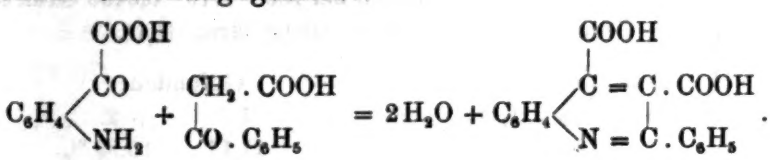
2. 0,2516 Grm. entwässerte Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0476 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{22}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$:	Gefunden: 1.
H_2O	3,48	3,82 %.

	Berechnet für $(C_{22}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden: 2.
Pt	19,42	18,92 %.

II. α-Phenylchinolin-β-γ-dicarbonsäure.

Die Condensation von Isatinsäure und Benzoylessigsäure gelingt in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die entstehende α-Phenylchinolin-β-γ-dicarbonsäure wird nach folgender Gleichung gebildet:



6 Grm. Isatin wurden in 50 Ccm. einer ca. 30prozent. Kalilauge heiss gelöst und in die abgekühlte Lösung 12 Grm. Benzoylessigester eingeführt. In Reaction tritt das Kaliumsalz der freien Benzoylessigsäure, da der Ester von der starken Kalilauge verseift wird. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich ziemlich grosse Krystalle des Dikaliumsalzes der α-Phenylchinolin-β-γ-dicarbonsäure abgeschieden. Durch Einengen auf dem Wasserbad wurde die Abscheidung vermehrt, die ganze Masse erstarrte zu einem Krystallbrei. Ueber Glaswolle abgesaugt, wurde er zuerst mit wenig conc. Kalilauge und dann mit Alkohol gewaschen. Das Kaliumsalz der α-Phenylchinolin-β-γ-dicarbonsäure wurde so fast weiss erhalten. Das Salz

wurde in Wasser gelöst, mit Thierkohle völlig entfärbt und das heisse Filtrat bis zum Auftreten der sauren Reaction mit verdünnter Salzsäure versetzt: beim Erkalten krystallisirten farblose Nädelchen der freien Säure aus. Aus der Mutterlauge des Dikaliumsalzes konnte noch ein Rest der Säure gewonnen werden durch Aussäuern mit verdünnter Salzsäure, nachdem vorher zweckmässiger Weise mit Wasser verdünnt war. Es schied sich hierbei auch eine nicht unbeträchtliche Menge von Benzoësäure ab, die von der theilweisen Zersetzung des Benzoylessigesters herrührte. Das Gemisch der α-Phenylchinolin-β-γ-dicarbonsäure und Benzoësäure wurde dadurch von einander getrennt, dass letztere im Kolben durch Einleiten von Wasserdampf abgetrieben wurde.

Die α-Phenylchinolin-β-γ-dicarbonsäure ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Aus ihrer wässrigen Lösung krystallisirt sie verhältnissmässig langsam wieder aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 193°—194°.

Die Säure enthält lufttrocken 2 Mol. Krystallwasser, die im Exsiccator über Schwefelsäure oder schneller beim Erhitzen auf 100° entweichen.

Analyse:

1. 0,4084 Grm. Substanz verloren bei 100°—110° 0,0456 Grm. H_2O
2. 0,3458 Grm. Substanz verloren 0,0380 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}NO_4+2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	10,94	11,17	10,99 %.

3. 0,1012 Grm. entwässerte Substanz gaben bei 11° und 764 Mm. Druck 4,4 Ccm. N = 5,17 % N.

4. 0,2266 Grm. entwässerte Substanz gaben 0,5810 Grm. CO_2 = 69,93 % C und 0,0782 Grm. H_2O = 3,83 % H.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}NO_4$:	Gefunden: 3.	4.
C	69,62	—	69,93 %
H	3,75	—	3,83 „
N	4,77	5,17 %	— .

Die α-Phenylchinolin-β-γ-dicarbonsäure bildet mit Säuren keine Salze mehr, obwohl sie beim Erwärmen in verdünnten Mineralsäuren löslich ist.

Silbersalz: $C_{17}H_9NO_4Ag_2$.

Eine schwach ammoniakalische Lösung der α-Phenyl-β-γ-dicarbonsäure wird mit Silbernitrat versetzt, und so das weisse, flockige Silbersalz erhalten. Da das vorliegende Silbersalz, sowie die Salze der noch in Folgendem zu beschreibenden Säuren im feuchten Zustande leicht durch das Licht zersetzt werden, wurde auf eine Bestimmung des eventuell in den Silbersalzen auftretenden Krystallwassers verzichtet und nur der Silbergehalt bestimmt, nachdem sofort nach der Darstellung die Salze im Vacuum über Schwefelsäure unter Lichtabschluss getrocknet worden waren. Die Fällung der Silbersalze wurde bei Wasserbadtemperatur vorgenommen, da so ein Zusammenballen eintrat und die Filtration eine leichtere war.

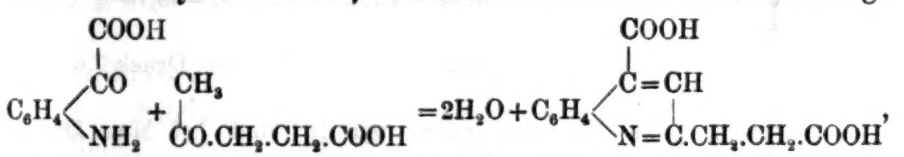
Analyse:

0,4238 Grm. Salz hinterliessen nach dem Glühen 0,1800 Grm. Ag.

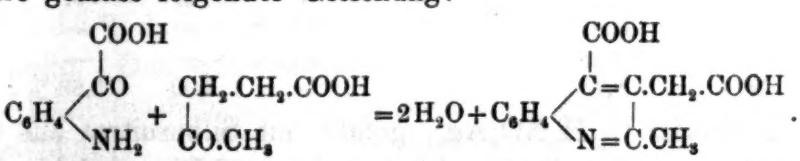
	Berechnet für $C_{17}H_9NO_4Ag_2$:	Gefunden:
Ag	42,60	42,47 %.

III. α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure.

Durch Condensation von Lävulinsäure mit Isatinsäure wird eine Alkyl-Chinolindicarbonsäure erhalten, die der Theorie nach zweifache Constitution haben kann; entweder resultirt eine α-Aethylchinolin-α-γ-dicarbonsäure nach der Gleichung:



oder man gelangt zu einer α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure gemäss folgender Gleichung:



Da keine der beiden möglichen Chinolincarbonsäuren bis jetzt bekannt ist, lässt sich die Frage, welche von den beiden theoretisch möglichen Säuren vorliegt, sehr leicht durch das Chinolinderivat entscheiden, welches bei der Entcarboxylirung der durch Condensation mit Lävulinsäure entstandenen Säure resultirt.

Wie sich gezeigt hat, wird das α-β-Dimethylchinolin erhalten; es liegt also, der zweiten der obigen Gleichungen entsprechend, hier die α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure vor.

Zur Darstellung wurden 10 Grm. Isatin in 80 Ccm. einer ca. 30procent. Kalilauge gelöst, mit 150 Ccm. Wasser verdünnt und mit 8 Grm. Lävulinsäure versetzt. Das Reactionsgemisch wurde auf dem Wasserbade 8 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die freie α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure wurde aus der Lösung ihres Dikaliumsalzes durch verdünnte Salzsäure in Form von gelblich gefärbten, mikroskopischen Nädelchen abgeschieden, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Um die Säure zu reinigen, wurde ihre Lösung in verdünnter wässriger Sodalösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, und das Filtrat schwach mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten krystallisirte die α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Blättchen, oder je nach den Konzentrationsverhältnissen in Nädelchen aus. Dieselben zeigen keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern beginnen, im Capillarröhrchen erhitzt, gegen 280° sich stark zu bräunen, sintern zusammen und verflüssigen sich dann nach und nach zu einer dunklen Schmelze.

Analyse:

1. 0,0966 Grm. Substanz gaben 0,2258 Grm. CO_2 = 63,75 % C und 0,0444 Grm. H_2O = 5,10 % H.

2. 0,1426 Grm. Substanz gaben bei 19° und 747 Mm. Druck 7,6 Ccm. feuchten N = 6,00 % N.

3. 0,1632 Grm. Substanz gaben bei 21° und 747 Mm. Druck 8,6 Ccm. feuchten N = 5,88 % N.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	63,67	63,75 %	—	—
H	4,49	5,10 „	—	—
N	5,71	—	6,00	5,88 %.

Silbersalz $C_{13}H_9NO_4Ag_2$, gefällt mit Silbernitrat aus der schwach ammoniakalischen Lösung der α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure.

Analyse:

0,3596 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,1694 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{13}H_9NO_4Ag_2$:	Gefunden:
Ag	47,06	47,10 %.

Spaltung der α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure in Kohlensäure und α-β-Dimethylchinolin.

3 Grm. der vorliegenden Säure wurden mit ca. 20 Grm. Natronkalk gut gemischt und der Destillation unterworfen. Das hierbei übergegangene, ziemlich dunkel gefärbte Oel wurde dadurch gereinigt, dass es zunächst mit Wasserdampf destillirt und dann ausgeäthert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Stangenkali getrocknet und nach dem Filtriren abgedunstet. Es hinterblieb ein schwach gefärbtes Oel, das im Vacuum zum grössten Theile zu farblosen Prismen bis zu zwei Centimeter Länge erstarrte. Dieselben wurden scharf abgepresst und zweimal aus Aether umkrystallisirt. Es wurden so farblose Prismen erhalten, die den Schmelzp. 67°—68° aufwiesen.

Platindoppelsalz: $(C_{11}H_{11}.N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Es wurde aus der salzsauren Lösung der Base als orangegelber Niederschlag gefällt, der sich unter dem Mikroskop als aus Nädelchen von einheitlichem Charakter bestehend erwies.

Analyse:

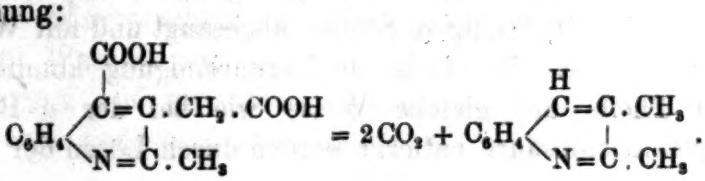
0,2838 Grm. lufttrocknes Salz verloren im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet 0,0138 Grm. Wasser.

	Berechnet für $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,74	4,86 %.

0,2714 Grm. wasserfreies Salz hinterliessen beim Glühen 0,0728 Grm. Pt.

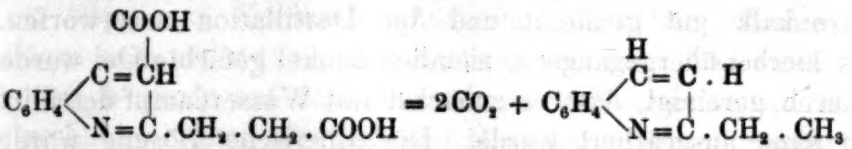
	Berechnet für $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	26,83	26,82 %.

Die vorliegende Base ist identisch mit dem zuerst von Rhode[1]) dargestellten und beschriebenen α-β-Dimethylchinolin. Demnach ist auch die vorliegende Säure als die α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure anzusprechen nach der Gleichung:



[1]) Ber. 20, 1912; 22, 269.

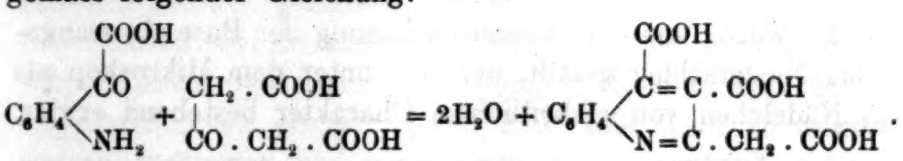
Würde nun nicht diese Säure, sondern die α-Aethylchinolin-α-γ-dicarbonsäure es sein, die bei der Condensation von Isatinsäure mit Lävulinsäure entsteht, so müsste man zum α-Aethylchinolin auf Grund folgender Gleichung kommen:



Das α-Aethylchinolin ist kein fester Körper, sondern ein bei 256,6°—258,6° (corr.) siedendes Oel, von Reher[1]) dargestellt und beschrieben.

IV. Chinaldindicarbonsäure.

Durch Condensation von Isatinsäure mit Acetondicarbonsäure müsste eine Chinaldintricarbonsäure erhalten werden gemäss folgender Gleichung:



Merkwürdigerweise spaltet sich von dieser Tricarbonsäure ein Molekül Kohlensäure ab, so dass eine Chinaldindicarbonsäure resultirt.

Bei der Darstellung wurde folgendermaassen verfahren: 10 Grm. Isatin wurden mit 80 Ccm. einer 30procent. Kalilauge erhitzt und mit 100 Ccm. Wasser verdünnt. In die abgekühlte Lösung wurden 15 Grm. Acetondicarbonsäureester — nach Pechmann's[2]) Vorschrift dargestellt — eingetragen. Das Reactionsgemisch wurde unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur während zweimal 24 Stunden sich selbst überlassen. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schied sich eine röthlichgelb gefärbte Krystallmasse ab, die nach zwölfstündigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Die färbende Verunreinigung konnte zum grössten Theile auf gleiche Weise wie bei der α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure entfernt werden durch Lösen der Säure

[1]) Ber. **19**, 2996.
[2]) Ann. Chem. **261**, 151.

mit Soda, Verdünnen mit Wasser und Aussalzen mit Kochsalz. Die aus der filtrirten Lösung mit verdünnter Salzsäure abgeschiedene Säure war immer noch röthlich gefärbt. Um sie vollständig rein zu erhalten, wurde sie in wenig Sodalösung zur Lösung gebracht, mit Wasser verdünnt und längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Die abfiltrirte Lösung des Natriumsalzes war farblos. Die freie Säure wurde daraus mit wenig verdünnter Salzsäure in schwach gelb gefärbten Nädelchen abgeschieden, die beim mehrmaligen Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser ihr Aussehen nicht veränderten. Bei mehrmaligem Umkrystallisiren der Rohsäure aus Wasser wurden stets Krystalle von ziemlich der gleichen Färbung, wie die der Rohsäure, erhalten. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 228°—229°.

Analyse:

1. 0,1688 Grm. Substanz gaben bei 22° und 749 Mm. Druck 8,6 Ccm. N = 5,67 % N.

2. 0,1564 Grm. Substanz gaben bei 14° und 764 Mm. Druck 7,6 Ccm. N = 5,74 % N.

3. 0,1462 Grm. Substanz gaben 0,3082 Grm. CO_2 = 57,49 % C und 0,0642 Grm. H_2O = 4,88 % H.

4. 0,1706 Grm. Substanz gaben 0,3588 Grm. CO_2 = 57,36 % C und 0,0702 Grm. H_2O = 4,57 % H.

5. 0,2082 Grm. Substanz gaben 0,4360 Grm. CO_2 = 57,11 % C und 0,0828 Grm. H_2O = 4,42 % H.

	Berechnet für Chinaldindicarbonsäure + 1 aq. $C_{12}H_9NO_4 + H_2O$:	Gefunden:				
		1.	2.	3.	4.	5.
C	57,83	—	—	57,49	57,36	57,11 %
H	4,42	—	—	4,88	4,57	4,42 „
N	5,62	5,67	5,74 %	—	—	— .

Berechnet für Chinaldintricarbonsäure $C_{13}H_9NO_6$:

C	56,73 %
H	3,27 „
N	5,09 „ .

Die Säure enthält nach dem Trocknen im Exsiccator ein Molekül Wasser, wie sich aus der Analyse ergiebt, da die Berechnung auf wasserfreie Chinaldindicarbonsäure von den gefundenen bedeutend abweichende Werthe ergiebt: $C_{12}H_9NO_4$

C	62,34 %
H	3,89 „
N	6,06 „ .

Beim Erhitzen auf 105°—110° nimmt die Säure fast garnicht an Gewicht ab: 0,2146 Grm. verloren nur 0,0012 Grm. Wenn aber längere Zeit auf 125°—130° erhitzt wird, so tritt unter Gelbfärbung eine Gewichtsabnahme ein, die ungefähr dem Verlust von einem Molekül Wasser und einem Molekül Kohlensäure gleichkommt:

0,2146 Grm. nahmen 0,0432 Grm. an Gewicht ab = 20,13 %.
Berechnet für $[C_{12}H_9NO_4 + H_2O] - [H_2O + CO_2]$:
$[H_2O + CO_2] = 24,89$ %.

Berechnet für $[C_{12}H_9NO_4 + H_2O] - H_2O$:
$H_2O = 7,23$ %.

Bei dem Versuche, durch Erhitzen auf 140°—150° auf einen Werth zu kommen, der dem berechneten von 24,89% entspricht, wurde gefunden, dass die Säure zum Theil in goldgelben Prismen sublimirte, und dass sich ein intensiver Geruch nach Chinaldin bemerkbar machte. Es war also eine weitergehende Zersetzung eingetreten.

Silbersalz, $C_{12}H_7NO_4Ag_2$.

Gefällt wurde das Silbersalz wie das der anderen Säuren in schwach ammoniakalischer Lösung als voluminöser, weisser Niederschlag. Da es in lufttrockenem Zustande stark hygroskopisch ist und wohl auch im Exsiccator über Schwefelsäure nicht das sämmtliche gebundene Wasser abgiebt, wurden bei zwei Analysen Werthe erhalten, die um $^1/_2$% zu niedrig waren.

Analyse:
1. 0,4018 Grm. Salz hinterliessen nach dem Glühen 0,1932 Grm. Ag.
2. 0,5756 Grm. hinterliessen 0,2752 Grm. Ag.

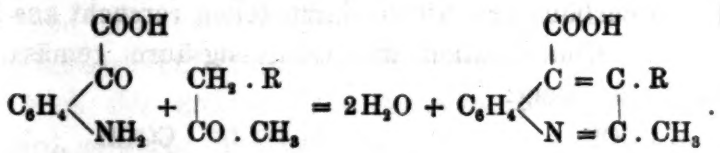
	Berechnet für $C_{12}H_7NO_4Ag_2$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	48,54	48,08	47,81 %.

Berechnet für $C_{12}H_6NO_6Ag_3$:
Ag 54,36 %.

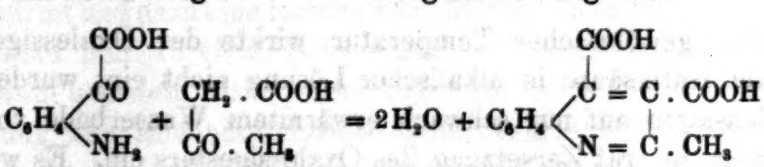
Die Frage, von welchem der drei α-β-γ-Kohlenstoffatome im Pyridinkern der Chinaldintricarbonsäure sich ein Molekül Kohlensäure abgespalten hat, lässt sich ohne Weiteres nicht entscheiden. Bekanntlich spalten Chinolinpolycarbonsäuren das in der α-Stellung stehende Carboxyl am leichtesten ab. In

der vorliegenden Chinaldindicarbonsäure ist nun an das α-C-Atom erst ein Methylen angelagert, an dem dann das Carboxyl steht. Würde nun dieses abgespalten, so müsste man die von Pfitzinger[1]) aus Isatinsäure und Acetessigsäure dargestellte Chinaldin-β-γ-dicarbonsäure bekommen. Die vorliegende und die isomere Pfitzinger'sche Säure weisen zwar charakteristische Aehnlichkeiten (Krystallwasser und Silbersalz) auf, haben aber doch einen zu verschiedenen Schmelzpunkt, 228°—229° beziehentlich 236°—237°. als dass man beide als identische Körper ansprechen könnte. Mithin dürfte anzunehmen sein, dass von dem aus Isatinsäure und Acetondicarbonsäure dargestellten Condensationsprodukt entweder das in β- oder das in γ-Stellung stehende Carboxyl abgespalten worden ist.

Das erwähnte von Pfitzinger aus Isatinsäure und Acetessigsäure erhaltene Condensationsprodukt dürfte deshalb als Chinaldin-β-γ-dicarbonsäure und nicht als Chinaldin-α-γ-dicarbonsäure anzusehen sein, da es sich bei der Condensation von Isatinsäure mit Methyläthylketon zu α-β-Dimethylcinchoninsäure[2]) und bei der Condensation von Isatinsäure mit Lävulinsäure zu α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure[3]) gezeigt hat, dass bei einer Atomgruppirung $R.CH_2.CO.CH_3$ das endständige Methyl nicht in Reaction tritt:



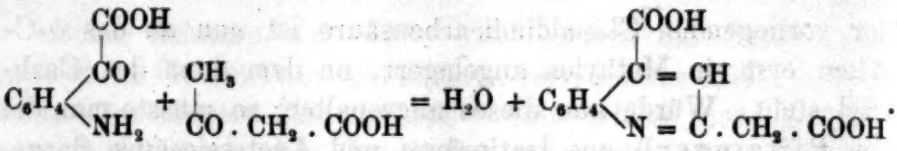
Die Condensation von Isatinsäure mit Acetessigsäure wird also im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:



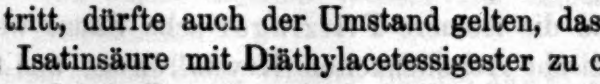
und nicht nach der Gleichung:

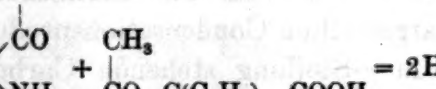
---

[1]) Dissertation, Leipzig 1896, S. 46 u. dies. Journ. [2] 56, 316.
[2]) Dissertation, Leipzig 1896, S. 44 u. dies. Journ. [2] 56, 314.
[3]) Diese Arbeit S. 473.



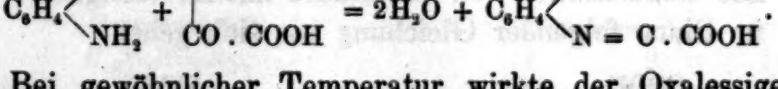
Als Beweis dafür, dass das endständige Methyl nicht in Reaction tritt, dürfte auch der Umstand gelten, dass bei einem Versuche, Isatinsäure mit Diäthylacetessigester zu condensiren, eine entsprechende Reaction nicht erzielt wurde. Die Condensation könnte nur eintreten, wenn die Acetylgruppe $CH_3—CO—$ mit dem CO und NH_2 der Isatinsäure in Reaction treten würde:





V. Versuche zur Darstellung einer Chinolin-α-β-γ-tricarbonsäure.

Die durch Oxydation von Methylacridin[1]) mittelst Kaliumpermanganat von Bernthsen und Bender dargestellte Chinolin-α-β-γ-tricarbonsäure wurde darzustellen versucht aus Isatinsäure durch Condensation mit Oxalessigsäure gemäss nachstehender Gleichung:

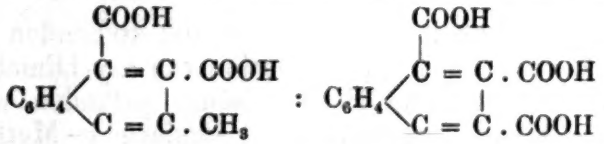


Bei gewöhnlicher Temperatur wirkte der Oxalessigester auf die Isatinsäure in alkalischer Lösung nicht ein; wurde die Condensation auf nur schwach erwärmtem Wasserbade vorgenommen, so trat Zersetzung des Oxalessigesters ein. Es wurde deshalb der Versuch in folgender Weise ausgeführt: 5 Grm. Isatin wurden in 50 Ccm. einer 30procent. Kalilauge gelöst, in welche Lösung 7 Grm. Oxalessigester, die mit 30 Ccm.

[1]) Ber. **16**, 1808.

Alkohol vermischt waren, auf schwach erwärmtem Wasserbade langsam tropfenweise eingetragen wurden. Es wurde erhofft, dass bei dieser Versuchsanordnung, wo der Oxalessigester jedesmal nur in äusserst geringer Quantität zur Reaction gebracht wurde, derselbe mit der Isatinsäure in erwärmter alkalischer Lösung eine Condensation eingehen würde, bevor Zersetzung erfolgte. Diese Erwartung wurde leider nicht bestätigt, eine Condensation wurde nicht erzielt; der Oxalessigester zersetzte sich vielmehr auch so, während das Isatin wieder zurückgewonnen werden konnte.

Ein zweiter Weg war der Theorie nach noch möglich, um von der Isatinsäure, wenn auch indirect, zur Chinolin-α-β-γ-tricarbonsäure zu gelangen. Konnte das α-ständige Methyl in der mehrfach erwähnten, von Pfitzinger durch Condensation von Isatinsäure und Acetessigsäure dargestellten Chinaldin-β-γ-dicarbonsäure zu Carboxyl oxydirt werden, so war ein Weg zur Darstellung der Tricarbonsäure gegeben:



Da Kaliumpermanganat in der Regel den Benzolkern der Chinolinderivate angreift, während ein Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure seine oxydirende Wirkung auf die Alkyle beschränkt, so dass der Chinolinkern selbst intact bleibt, wenn auch der grösste Theil des Chinolinderivates total zersetzt wird, so wurde die Oxydation in folgender Weise ausgeführt:

7,5 Grm. der Chinaldin-β-γ-dicarbonsäure wurden mit verdünnter Schwefelsäure zur Lösung gebracht, auf dem Wasserbade erwärmt und dazu eine Lösung von 10 Grm. Chromsäure in 26 Grm. Wasser und 15 Grm. Schwefelsäure langsam tropfenweise zufliessen gelassen. Beim jedesmaligen Eintropfen der Chromsäurelösung war eine beträchtliche Kohlensäureentwicklung deutlich zu bemerken. Nachdem die gesammte Chromsäure eingetragen war, wurde das Reactionsgemisch noch mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Sodann wurde das Chromoxyd mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgekocht und die Filtrate zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Silbernitrat ein

voluminöses, weisses Silbersalz gefällt, das in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das Schwefelsilber wurde nach dem Aufkochen abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft. Die verbleibende gelblich gefärbte Kruste wurde unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene, in farblosen Nädelchen krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 234°—235° erwies sich als die ursprünglich angewandte Chinaldin-β-γ-dicarbonsäure. Der grösste Theil der angewandten Substanz war direct zu Kohlensäure oxydirt worden.

Analyse:

0,1918 Grm. Substanz gaben 0,4062 Grm. CO_2 = 57,71 % C und 0,0752 Grm. H_2O = 4,36 % H.

	Berechnet für $C_{12}H_9NO_4 + H_2O$:	Gefunden:
C	57,83	57,71 %
H	4,42	4,36 „.

Berechnet für $C_{12}H_7NO_6 = C_6H_4 \begin{cases} C(COOH) = C(COOH) \\ N = C(CCOH) \end{cases}$:

C	55,17 %
H	2,68 „.

Die Beständigkeit des in α-Stellung stehenden Methyls ist auch von Beyer[1]) bei der Oxydation von α-γ-Dimethylchinolin mittels Chromsäure und Schwefelsäure gefunden worden, wo nicht α-γ-Chinolindicarbonsäure, sondern α-Methylchinolin-γ-carbonsäure erhalten wurde.

VI. p-α-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure.

$$CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} CO \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} CH_2 . COOH \\ | \\ CO . CH_3 \end{matrix} = 2H_2O + CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} C(COOH) = C . COOH \\ N = C . CH_3 \end{cases}$$

Um zu versuchen, ob die p-Methylisatinsäure sich ebenso, wie die Isatinsäure, mit der Acetessigsäure condensiren lässt, wurden 2,5 Grm. p-Methylisatin[2]) in 20 Ccm. einer 30procent. Kalilauge einige Zeit lang erhitzt. Die Lösung des p-methylisatinsauren Kaliums wurde nach dem völligen Erkalten mit 5 Grm. Acetessigester versetzt, während 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und nach dem Verdünnen mit Wasser die freie p-α-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure mit wenig verdünnter Salzsäure aus ihrem Dikaliumsalz abgeschieden. Die schwach gefärbte Rohsäure wurde in verdünnter Sodalösung gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Beim

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 411.

[2]) p-Methylisatin war von der Farbenfabrik Elberfeld, vormals Fr. Bayer, gütigst überlassen worden.

Ansäuern des Filtrates wurde die Säure als weisser Niederschlag rein erhalten, der sich unter dem Mikroskope als aus farblosen, sehr kleinen Nädelchen bestehend erwies.

Die reine Säure zeigt den Schmelzpunkt 233°—234° und enthält kein Krystallwasser zum Unterschied von der α-Methylchinolin-β-γ-dicarbonsäure.

Analyse:

0,2982 Grm. Substanz gaben 0,6942 Grm. CO_2 = 63,49% C und 0,1200 Grm. H_2O = 4,48% H.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_4$:	Gefunden:
C	63,67	63,49 %
H	4,49	4,48 „ .

Das in schwach ammoniakalischer Lösung gefällte Silbersalz enthält 1 Mol. Krystallwasser und ist stark hygroskopisch, so dass die Analyse für Wasser einen zu hohen und für Silber einen zu niedrigen Werth ergab.

Analyse:

1. 0,4758 Grm. lufttrocknes Salz gaben im Vacuum über Schwefelsäure 0,0220 Grm. H_2O ab.

2. 0,4520 Grm. entwässertes Salz hinterliessen beim Glühen 0,2092 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{13}H_9NO_4Ag_2 + H_2O$:	Gefunden: 1.
H_2O	3,77	4,62 %.
	Berechnet für $C_{13}H_9NO_4Ag_2$:	**Gefunden: 2.**
Ag	47,05	46,28 %.

Vorliegende Untersuchung hat die weitere Anwendbarkeit der Pfitzinger'schen Synthese von Derivaten der Cinchoninsäure bestätigt. Es wurden folgende Körper neu dargestellt:

I. α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure aus Isatinsäure und Dibenzylketon;

II. α-Phenylchinolin-β-γ-dicarbonsäure aus Isatinsäure und Benzoylessigsäure;

III. α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure aus Isatinsäure und Lävulinsäure;

IV. Chinaldindicarbonsäure aus Isatinsäure und Acetondicarbonsäure bei Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure;

V. p-α-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure aus p-Methylisatinsäure und Acetessigsäure.

In einem Falle wurde kein Resultat erhalten: die bei der Condensation von Isatinsäure mit Oxalessigsäure zu erwartende Chinolin-α-β-γ-tricarbonsäure konnte nicht dargestellt werden; ebenso wenig wurde sie erhalten bei dem Versuche, das Methyl in der Chinaldin-β-γ-dicarbonsäure zu Carboxyl zu oxydiren.

Die Darstellung der α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure aus Isatinsäure und Lävulinsäure bestätigte die bei der Darstellung von α-β-Dimethylcinchoninsäure aus Isatinsäure

mit Methyläthylketon gefundene Thatsache, dass bei der Condensation von Isatinsäure mit einem den Atomcomplex $R.CH_2.CO.CH_3$ enthaltenden Körper nicht die Methyl-, sondern die Methylenwasserstoffatome in Reaction treten. Die Annahme, dass in dem Condensationsprodukt der Isatinsäure mit der Acetessigsäure die Chinaldin-β-γ-dicarbonsäure vorliegt, konnte deshalb als bewiesen angesehen werden.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXVI. Ueber colloïdales Quecksilber;

von

A. Lottermoser.

Im Anschluss an die Untersuchungen über colloïdales Silber[1]) habe ich versucht, auch Quecksilber in löslichem (coll.) Zustande zu gewinnen. Wie bekannt, wird das colloïdale Silber durch Reduction einer mit überschüssigem Ammoncitrat versetzten Lösung von $AgNO_3$ mit $FeSO_4$ gewonnen, wobei sich dasselbe als schwarzes, feines Pulver ausscheidet, welches von Wasser mit tiefbrauner Farbe aufgenommen wird. Auf analoge Weise das colloïdale Quecksilber zu erhalten, ist mir trotz vieler Versuche nicht gelungen, da das Reductionsmittel auf Quecksilbersalze keine Wirkung hat.

Von der Beobachtung ausgehend, dass Silberlösung nach Zusatz von sehr wenig Eiweiss durch Traubenzucker bei nicht allzu heftigem Erhitzen nicht unter Spiegelbildung, sondern zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, welche das Metall in coll. Zustande enthält, reducirt wird, wendete ich ähnliche Verhältnisse auch auf Quecksilbersalze an, indem ich salpetersaures Quecksilberoxydul in stark verdünnter Lösung mit verdünnter Eiweisslösung versetzte und eine alkoholische Lösung von Phenylhydrazin zutropfte. Das Quecksilber wurde dabei aber immer, wohl sehr fein vertheilt, aber als unlösliches, graues Metall abgeschieden. Sind von Anfang an beide Lösungen (des salpetersauren Quecksilberoxyduls und des Eiweisses) etwas concentrirter, so wird das Eiweiss zuerst coagulirt, die Flocken färben sich aber sehr schnell braun und bekommen endlich eine graue Farbe (vielleicht wirkt da das Eiweiss selbst schon reducirend). Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit überschüssigem Ammoncitrat, so löst sich die erst entstandene weisse Fällung wieder auf, es wird aber zugleich etwas Quecksilber reducirt, und dieser graue

[1]) E. v. Meyer u. Lottermoser, dies. Journ. [2] 56, 241.

Niederschlag setzt sich langsam ab. Mit der überstehenden Lösung, die ein Doppelsalz enthält, machte ich Reductionsversuche, nachdem sie noch mit wenigen Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht worden war. Traubenzucker wirkte erst in der Hitze ein, unter Bildung von grauem, unlöslichem Quecksilber, Acetaldehyd schon in der Kälte ebenso, beide haben hingegen keine Wirkung, wenn die Lösung vorher nicht mit Natronlauge versetzt wird, während Ameisensäure in dieser Lösung beim Erhitzen metallisches Quecksilber ausscheidet. Alkalische Hydrochinon- und Pyrogallollösung reduciren kein Quecksilber, ebenso habe ich durch Formaldehyd keine Reduction bewirken können.

Durch die Thatsache, welche auch in der Analyse angewendet wird, dass Zinnchlorür eine stark saure Lösung eines Quecksilbersalzes zu metallischem Quecksilber reducirt, wurde ich darauf geführt, dieses Reductionsmittel auf eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul unter möglichster Vermeidung eines starken Ueberschusses freier Säure einwirken zu lassen. Auf diese Weise erhielt ich eine tiefbraune Flüssigkeit, welche das Quecksilber in colloïdalem Zustande enthält. Ich machte aber dabei die Beobachtung, dass diese Flüssigkeit beim längeren Stehen sehr bald sich grau färbt und endlich ein grauweisses Pulver, aus Kalomel und Quecksilber bestehend, absetzt. Dies Verhalten erklärt sich durch die Einwirkung des gebildeten Zinnoxydsalzes, welches einen Theil des Chlors an das Quecksilber, unter Bildung des unlöslichen Quecksilberchlorürs, abgiebt. Es ist dies Verhalten analog dem des colloïdalen Silbers gegenüber reducirbaren Metallchloriden (wie von Meyer und ich in einer Abhandlung über coll. Silber näher ausführen werden). Setzte ich aber der reducirten Flüssigkeit etwas Eiweisslösung zu, so wurde diese Einwirkung zwar sehr stark verzögert, aber nicht verhindert. Aus der reducirten Flüssigkeit durch Aussalzen mit Ammoncitrat das Quecksilber in festem und löslichem Zustande zu gewinnen, gelang zwar, doch ist diese Gewinnungsmethode mit Schwierigkeiten verknüpft, da sich hierbei das coll. Quecksilber aus den oben angeführten Gründen leicht in unlösliches verwandelt. Durch weitere, vorsichtig geleitete Versuche, namentlich durch Zusatz von Eiweiss-, Gelatine- oder Gummilösung, hoffe ich jedoch diese Methode der Darstellung gebrauchsfähig zu machen.

Um die Einwirkung des Chlorids zu verhüten, blieb nur der Weg übrig, andere Zinnoxydulsalze anzuwenden. Zuerst führte ich Versuche mit schwefelsaurem Zinnoxydul aus, da dieses Salz im Handel zu haben ist. Die ersten Versuche schienen auf einen Misserfolg zu deuten, da sich beim Eingiessen der salpetersauren

Quecksilberoxydullösung, auch wenn sie sehr stark verdünnt wurde, in die des schwefelsauren Zinnoxyduls immer ein brauner, flockiger Niederschlag abschied, welcher in Wasser vollkommen unlöslich war. Später erkannte ich jedoch, dass ich es hierbei mit einem Analogon des Goldpurpurs des Cassius zu thun hatte, da durch Zusatz von Ammoncitrat der braune, flockige Niederschlag in einen feinen, schwarzen übergeht, welcher mit Wasser die charakteristische tiefbraune Flüssigkeit giebt. Der Vorgang lässt sich folgendermassen erklären: Das colloïdale Quecksilber schlägt sich sofort bei der Reduction auf entstehendem basischen Zinnoxydsalz nieder und wird auf diese Weise unlöslich. Durch Zusatz von Ammoncitrat aber wird dieses Salz gelöst, und das coll. Quecksilber in fester Form abgeschieden. Zur Darstellung des Präparates ist indessen diese Methode nicht zu empfehlen.

Um eine gebrauchsfähige Methode zu erhalten, stellte ich das essigsaure und salpetersaure Zinnoxydul dar und zwar zuerst durch Umsetzung von schwefelsaurem Zinnoxydul mit $Pb(OCOCH_3)_2$, resp. $Pb(NO_3)_2$, später durch Lösen von Zinnoxydul in Essig- oder Salpetersäure, das erhalten wird durch Kochen von $SnCl_2$ mit Na_2CO_3 und wenig Wasser, bis der Niederschlag schwarz geworden ist, und gehörigem Dekantiren, um alles Chlor zu entfernen. Das salpetersaure Salz ist aber dem essigsauren vorzuziehen, da es beim Verdünnen seiner Lösung nicht so leicht Hydrolyse erfährt, wie das andere.

Zur Darstellung des coll. Quecksilbers verfährt man nun folgendermassen: Die stark verdünnte Lösung des Mercuronitrats wird in die ebenfalls verdünnte Lösung des salpetersauren Zinnoxyduls (wobei beide Lösungen nur so viel freie Säure enthalten dürfen, dass die Ausscheidung basischer Salze vermieden wird) unter Umrühren eingegossen. Es bildet sich eine tiefbraune Flüssigkeit. Das Verhältniss der Reagentien berechnet sich nach $2(HgNO_3 + 2H_2O) + Sn(NO_3)_2$, doch muss ein ziemlich bedeutender Ueberschuss an Zinnoxydulnitrat angewendet werden, da sich sonst das coll. Quecksilber leicht verändert. Die Flüssigkeit wird dann mit einer conc. Lösung von Ammoncitrat versetzt, wodurch das coll. Quecksilber ausgesalzen wird. Die braune Farbe der Flüssigkeit geht in Schwarz über und man erkennt einen ganz feinen, schwarzen Niederschlag. Dann wird mit Ammoniak unter Umrühren und Vermeidung starker Erwärmung neutralisirt. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung abgehebert, noch etwas Flüssigkeit durch Absaugen mit einem porösen Thonfilter entfernt und die noch ziemlich dünnflüssige Paste im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält so silberglänzende Stücke, welche sich in Wasser

mit tiefbrauner Farbe lösen. Betreffs der technischen Ausarbeitung dieses Verfahrens bin ich zu grossem Danke der chemischen Fabrik „von Heyden“ in Radebeul-Dresden verpflichtet, welche es auch unternommen hat, wegen der etwaigen medicinischen Anwendung des Präparates die Darstellung desselben zum Patente anzumelden. Dem so dargestellten coll. Quecksilber haftet, wie schon aus der Beschreibung der Darstellung zu ersehen ist, noch etwas Zinn an, welches wegzubringen bis jetzt nicht möglich war, ohne die Haltbarkeit des Präparates zu gefährden, doch hoffe ich durch weitere Versuche diese Beimengung auf ein Minimum zu verringern.

Wendet man an Stelle des $HgNO_3$ das $Hg(NO_3)_2$ an, so ist der Endeffect der Reaction derselbe, nur dass natürlich mehr Zinnoxydulsalz zur Reduction nöthig ist. Auch Mecuriacetat kann angewendet werden, während Mecuroacetat zu verwenden nicht denkbar ist, da 1 Theil erst in 133 Theilen Wassers von 12° löslich ist.

Lässt man auf $HgCl_2$ das $SnCl_2$ einwirken, so tritt in nicht stark verdünnter Lösung erst Reduction zu HgCl und Ausscheidung desselben und dann erst weitere Reduction ein. Bei stark verdünnten Lösungen tritt erst eine hellbraune Trübung, welche aber sofort dunkelbraun wird, auf.

Zum Schlusse möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass ich durch Einwirkung der Halogene die coll. Quecksilberhalogene erhalten habe (ganz analog der Gewinnung des coll. Halogensilbers aus coll. Silberlösung). Dabei lässt sich der Uebergang von der Oxydulstufe des Quecksilbers zur Oxydstufe sehr schön beobachten. Lässt man z. B. Chlorwasser nach und nach auf eine coll. Quecksilberlösung wirken, so tritt zuerst ein Punkt ein, wo die Flüssigkeit milchweiss geworden ist, sie enthält Quecksilberchlorür in coll. Zustande. Setzt man dann mehr Chlorwasser zu, so erhält man schliesslich die farblose Lösung von Quecksilberchlorid. Ebenso wirkt Bromwasser. Bei der Einwirkung von Jodlösung ist dieser Uebergang nicht zu beobachten, man kann nur den Endpunkt der vollkommenen Ueberführung in Quecksilberjodid feststellen. Man erhält eine tiefrothe Flüssigkeit, die aber äusserst schnell alles Jodid absetzt.

Uebrigens wird auch die Bildung von coll. Quecksilberchlorür beim Vermischen von coll. Quecksilberlösung mit der verdünnten Lösung von Sublimat beobachtet.

Ich gedenke, obige Untersuchung noch zu ergänzen und auf andere Metalle auszudehnen.

Dresden, im Juni 1898.

Erwiderung auf die Abhandlung des Herrn L. Marchlewski „Zur Chemie des Chlorophylls“ [1]);

von

G. Bode.

Herr L. Marchlewski hat meine Arbeit „Untersuchungen über das Chlorophyll“ einer Kritik unterworfen, die mich zu einer Erwiderung zwingt. Wenngleich die Angriffe Marchlewski's weniger den Resultaten meiner Untersuchungen gelten, als meiner Person, so glaube ich doch, dass es mehr angebracht ist, in einer wissenschaftlichen Zeitschrift das Ich in den Hintergrund treten zu lassen, und ich werde mich daher in meiner Entgegnung auf Hervorhebung der angegriffenen Thatsachen beschränken.

Herr Marchlewski schreibt: „In der Bode'schen Abhandlung spukt das sog. Chlorophyllan von Neuem.“ Nun, jeder Botaniker weiss, und Jeder, der sich mit Chlorophyll beschäftigte, sollte wissen, dass in dem complicirten pflanzlichen Organismus noch ganz andere Dinge vorkommen, als nur Chlorophyll. Ein Blick in ein Handbuch der Pflanzenphysiologie genügt, um sich dessen klar zu werden, und auch darüber, dass ein grosser Theil dieser Dinge von organischen Lösungsmitteln aufgenommen wird. Statt nun mit einer mit derlei Substanzen beschwerten Chlorophyllösung zu arbeiten, suchte ich den Farbstoff in einer Form zu erhalten, die eine einigermaassen constante Zusammensetzung gewährleistete. Diesen Anforderungen genügt das Chlorophyllan in hervorragendem Grade. Seine Krystallisirbarkeit, der constante Aschengehalt, die gleichbleibenden physikalischen, in erster Linie spektroskopischen Eigenschaften stechen sehr vortheilhaft von einem alkoholischen Pflanzenauszug ab. Dass das Chlorophyllan sämmtlichen grünen Farbstoff enthält, daran zweifelt wohl Niemand.

Ich habe das Chlorophyllan ohne jegliche Säureeinwirkung durch Extrahiren von grünen Pflanzentheilen mittels Alkohol erhalten, genau wie Herr Marchlewski „sein Chlorophyll“. Beim Einengen dieser Lösung bildete sich ein Niederschlag, der, wie in meiner Arbeit beschrieben ist, gereinigt und nach dieser Reinigung, die die Entfernung anderer in der Pflanzenzelle vorhandener Stoffe bezweckte, zur Krystallisation gebracht wurde. Das Nichtentfernen der Substanzen plasmatischer Natur trägt jedenfalls nicht zur Erhöhung des Werthes des Marchlewski'schen Chlorophylls bei.

Meinem Chlorophyllan wird vorgeworfen, dass es nicht einmal vom Xanthophyll befreit sei. Die Beobachtung, dass

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 1898.

dies nicht völlig gelungen war, musste ich leider machen, habe ihr natürlich auch Ausdruck gegeben. Selbstredend habe ich auch zur Behebung dieses Uebelstandes die Methode von Kraus versucht (vergl. S. 11 meiner Abhandlung), aber mit negativem Erfolg. Das Xanthophyll haftet dem Chlorophyllan so hartnäckig an, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, dasselbe völlig zu entfernen. Auch Tschirch gelang dies nicht. Herr Marchlewski hat vergessen, dass er selbst auf S. 15 seiner Abhandlung im Kapitel „Darstellung des Chlorophyllans" gelegentlich der Wiedergabe des Tschirch'schen Verfahrens citirt: „Mittels Benzin kann man das Chlophyllan leicht von dem gelben Farbstoff und den Extractivstoffen (wenn auch nicht quantitativ) trennen."

Weiterhin bemängelt Herr Marchlewski die von mir der Einfachheit halber gewählte Bezeichnung „5 Chlorophyllbänder" und motivirt dies damit, dass seine nur durch neutrale Lösungsmittel der Pflanzen entzogene Flüssigkeit 3 und im schlimmsten Falle 4 Bänder (falls die Pflanze sehr sauer war) zeigt. Herr Marchlewski schreibt S. 12 seiner Abhandlung: „Der alkoholische Blätterauszug zeigt ein Spektrum mit 6 Absorptionsbändern." Wenngleich 2 derselben als durch Carotin bedingt angegeben werden, so bleiben immerhin noch 4 übrig, und von dreien ist nirgends die Rede. Nein, in Wirklichkeit zeigt eine solche Lösung 8 Bänder und zwar sind 5 derselben bedingt durch das Chlorophyll, daher Chlorophyllbänder, und 3 durch das in jeder angiospermen Pflanze vorhandene Xanthophyll (Carotin). 4 Bänder geben Tschirch und A. für das lebende Blatt an und nun soll die reine neutrale Lösung des Farbstoffes nur 3 Bänder zeigen. Das 5., am meisten rechtsliegende Chlorophyllband ist in einem alkoholischen Auszug nicht gut sichtbar, da die durch die Xanthophyllbänder bedingte Endabsorption störend von rechts übergreift. Ich habe dieses Band stets, auch neuerdings wieder, beobachten können. Auch ich nehme die Beobachtung der Autoren, dass im lebenden Blatt nur 4 Bänder zunächst zu erkennen seien, als richtig an. Ich bemerke noch einmal ausdrücklich, dass die Herstellung meines Chlorophyllans ohne Zusatz irgend einer Säure geschah und es also gar nicht wunderbar ist, wenn beide Lösungen, Rohchlorophyll und Chlorophyllan, dieselbe Zahl Bänder erkennen lassen. Allerdings ist die Helligkeit verschieden, wohl auch ihre Lage etwas nach rechts oder links verschoben. Nach den Untersuchungen von W. Ostwald[1]) und J. Wagner[2]) „Ueber die Farbe der Ionen" zeigen die Spektren der verschiedenen Permanganate, die Eosin-Fluores-

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. 9, 579 (1892).
[2]) Das. 12, 314 (1893).

ceïn-Violursäuresalze etc. etc. wohl ein in dieser Beziehung verschiedenes Aussehen. Befinden sich aber die Moleküle in dissociirtem Zustande, so wird diese Verschiedenheit wieder aufgehoben, zum Beweis, dass nur der elektronegative Bestandtheil, das Farbstoff-Ion, die Absorption bedingt. Eine gleiche Erklärung dürfte auch hier Giltigkeit haben. Wir können wohl auf eine verschiedene Gruppirung im Lecithincomplex schliessen, womit aber noch kein Abbau des Chlorophylls, wie Herr Marchlewski behauptet, begründet ist.

Weiterhin wirft mir Herr Marchlewski falsche Interpretation meiner Ansicht über das Phylloxanthin vor. Ich habe in meiner Abhandlung erklärt, dass Phylloxanthin nur ein Gemisch und deshalb als Derivat zu streichen sei. Die auf S. 332 dieser Zeitschrift citirten Sätze beziehen sich nur auf das vermeintliche Spaltungs-, oder, wie mich Herr Marchlewski corrigirt, Abbauprodukt und dürften ohne Voreingenommenheit auch so verstanden werden. Die Richtigkeit der Annahme Marchlewski's, dass Phylloxanthin ein sehr gut charakterisirtes Chlorophyllderivat sei, bestreite ich auf das entschiedenste. Es wird nöthig sein, hier kurz die übliche Methode der Phylloxanthindarstellung klar zu legen und zu kritisiren:

Ein möglichst conc. alkoholischer Blätterextract wird nach 1—2tägigem Stehen filtrirt, und in das Filtrat ein Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich sofort eine Fällung bildet, die so lange mit Alkohol gewaschen wird, bis das Ablaufende fast farblos ist. Natürlich nur fast farblos, da der Niederschlag in Alkohol, wenn auch langsam löslich ist. Auf S. 15 der Schrift Marchlewski's wird constatirt, dass durch Fällen mit verdünnter Salzsäure ein Niederschlag von Roh-Chlorophyllan erhalten wird, aber schon auf S. 24 wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff ein Gemisch von Phylloxanthin und Phyllocyanin erzeugt. S. 29 wird dann behauptet, dass ein Gemisch von Salzsäure und Alkohol das Phyllocyanin mit Leichtigkeit aufnehme. Warum wird nun hier nicht durch Salzsäure-Alkohol das Phyllocyanin in Lösung gebracht und geht beim Abfiltriren des Niederschlags durch den Trichter? Es heisst dann weiter S. 24: „Behufs Trennung des Phyllocyanins vom Phylloxanthin löst man die ganze Masse in Aether und schüttelt die ätherische Flüssigkeit mit conc. Salzsäure durch und zwar so lange, bis sich letztere bei wiederholtem Erneuern nicht mehr blaugrün färbt.“ Würde sich der Autor die Zeit genommen haben, diese sich nicht mehr blaugrün färbende Salzsäure einige Zeit im Contact mit der vermeintlichen Phylloxanthinlösung zu lassen, oder die ätherische Lösung etwas einzuengen, so würde er wiederum eine Grünblaufärbung zu verzeichnen gehabt haben, und dies so lange, bis aus dem

Aether jede Spur von Chlorophyll entfernt worden wäre. Diese Thatsache deckt sich natürlich mit der vermeintlichen Umwandelbarkeit des sog. Phylloxanthins in Phyllocyanin, die S. 37 der citirten Schrift angegeben wird und beweist deren Unhaltbarkeit. Nach den Gesetzen der chemischen Kinetik hat eine Einwirkung der Salzsäure so lange zu dauern, Constanz von Temperatur, Druck und Concentration vorausgesetzt, bis auch nach fortgesetzter Einwirkung eine Aenderung nicht mehr zu bemerken ist, jede willkürliche Unterbrechung ist ungerechtfertigt, es sei denn, Herr Marchlewski wolle ein Zwischenprodukt studiren. Dann ist es aber nöthig, die Concentrationsverhältnisse und die Bedingungen, unter denen die Einwirkung geschah, genau anzugeben. Selbstredend müsste auch dann ein Unterschied zwischen dem Ausgangs- und Zwischenprodukt (Phylloxanthin) zu constatiren sein, was, wie ich weiter unten zeigen werde, nicht der Fall ist.

Es gab eine Zeit, wo auch ich, nach der Vorschrift Marchlewski's arbeitend, an ein Phylloxanthin glaubte, doch liegt dieselbe zwei Jahre zurück, und meine späteren Untersuchungen haben mir die Anfechtbarkeit der ganzen Methode dargethan. Doch mögen auch noch die Eigenschaften des fraglichen Phylloxanthins etwas näher beleuchtet sein und zwar durch Gegenüberstellen mit dem Chlorophyllan: Herr Marchlewski behandelt das Phylloxanthin mit siedendem Eisessig, aus dem es sich beim Erkalten abscheidet. Ein Gleiches hat Meyer[1]) mit dem Chlorophyllan gethan. Herr Marchlewski sagt: „Phylloxanthin stellt eine dunkelgrüne, beinahe schwarze Masse dar." Schon Hoppe-Seyler[2]) sagt: „Chlorophyllan ist schwärzlichgrün, es krystallisirt in rosettig angeordneten Nadeln." Herr Marchlewski erhält wohl meist eine amorphe Masse, bisweilen aber „zu Rosetten vereinigte krystallinische Nadeln." Beiden Produkten ist gemeinsam (vergl. S. 16 und 25 der citirten Schrift) die Löslichkeit, ferner die Farbe und Fluorescenz der Lösungen. Beide sind aschehaltig. Wo bleibt da die Verschiedenheit, die das Phylloxanthin zum Abbauprodukt stempelt? Den Hauptwerth legt Herr Marchlewki auf die verschiedenen Spektren. Er schreibt S. 25: „die ätherische Lösung zeigt 5 Bänder", aber nur von vieren wird die Lage auf der nächsten Seite in Wellenlängen angegeben. Sieht man von dem Widerspruch in diesen Zeilen ganz ab und nimmt für das Phylloxanthin 4 Bänder an, so lässt sich das Fehlen des 5. Bandes aus dem Spektrum selbst leicht erklären, da das letzte Band um $\lambda = 500$ liegt und die Endabsorption der blauen Hälfte bereits bei $\lambda = 515$ einsetzt. Ich habe den Irrthum durch eine Anreicherung des Blau ab-

[1]) Bot. Zeit. 533. (1882).
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, 340; 4, 193; 5, 75.

sorbirenden Xanthophylls in der vermeintlichen Phylloxanthinlösung zu erklären gesucht. Auf Grund dessen und des Vorhergesagten halte ich das Phylloxanthin für ein Gemisch von Chlorophyllan und Xanthophyll, ohne der Verunreinigung plasmatischer und anderer Natur zu gedenken.

Die Bemerkung, dass mein Chlorophyllan vielleicht gar kein Phylloxanthin enthalte, muss ich als widersinnig zurückweisen. Nach der Anschauung Marchlewski's, dass Chlorophyllan ein Gemisch von Phylloxanthin und Phyllocyanin sei, bliebe, wenn mein Chlorophyllan kein Phylloxanthin enthalte, nur Phyllocyanin (Säure-Chlorophyll) übrig; da dieses aber nur durch Einwirkung von Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure gebildet wird und keine dieser Säuren zur Darstellung meines Chlorophyllans Verwendung fand, so ist die ganze Ansicht als eine falsche zu betrachten. Die Chlorophyllanbildung war bei Marchlewski's Methode durch das Einleiten von Chlorwasserstoff gefördert, und natürlich genügt dann eine unvollkommene Behandlung mit Salzsäure, um ein Chlorophyllan-Xanthophyllgemisch, alias Phylloxanthin zu erhalten.

Ein paar Worte über meine „unscrupulöse Behandlung des Wortes Chlorophyll": Ich habe ausführlich auseinandergesetzt, weshalb ich den Namen Chlorophyll reserviren möchte für einen hypothetischen Farbstoff, der dem Blattgrün zu Grunde liegt und sprach dann im Verlaufe der Abhandlung nur der Kürze wegen von „dem grünen Farbstoff, dem Chlorophyll". Es liegt doch hierin kein Herumspringen mit Begriffen. Ich habe ferner behauptet, dass das hypothetische Chlorophyll eine wahrscheinlich braune Farbe besitze. Noch Niemand hat ein isolirtes Produkt in der Hand gehabt, immer waren es Verbindungen mit Basen, ev. Säuren, und die sind grün. Gelegentliche Beobachtungen liessen mich zu dem Schluss kommen, dass das freie Chlorophyll wahrscheinlich eine braune Farbe habe. Ich konnte diese Beobachtung noch nicht durch sichere Beweise stützen, glaubte sie aber trotzdem zunächst der Oeffentlichkeit übergeben zu dürfen.

Meine Bemerkungen über Salzsäure- (Schwefelsäure-, Phosphorsäure-) Chlorophyll halte ich natürlich aufrecht. Es sei denn, Herr Marchlewski könnte mir in sachlichem Tone das Gegentheil beweisen.

Die Bezeichnung seiner Abhandlung als „populär" kann ich meinerseits nur als eine versteckte Entschuldigung in Bezug auf die mancherlei Mängel und Widersprüche von Seiten Marchlewski's auffassen. Für mich ist der Inhalt derselben, sowie die jetzige Lage der Chlorophyllchemie genügend durchsichtig. Wenn ich das „populäre" Werk Marchlewski's für den Autor nicht hoch genug eingeschätzt habe, so liegt

der Grund dafür eben darin, dass meine und Anderer Erfahrungen und Beobachtungen mit den Marchlewski'schen in Widerspruch stehen. Auch hat in letzter Zeit Kohl[1]) auf eine Anzahl solcher Widersprüche hingewiesen. Es ist meine Meinung und auch die vieler andrer Forscher, dass derjenige der Chlorophyllchemie am besten dient, der möglichst frei von Vorurtheilen, Autoritätsglauben und persönlicher Gereiztheit auf Grund selbständiger Arbeit das Geflecht scheinbar unentwirrbarer Vorstellungen der Chlorophyllforschung aufzulösen versucht, und in dieser Richtung werde ich trotz Marchlewski der Chlorophyllforschung zu dienen suchen.

Innsbruck, im Mai 1898.

Ueber Veilchenöl aus Lemongrasöl;

von

J. Ziegler.

Im 7. Hefte der diesjährigen Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft hat F. Tiemann[2]) zwei umfangreiche Abhandlungen über Veilchenketone und die Zerlegung des Jonons in zwei Spielarten (α- und β-Jonon) veröffentlicht.

Trotz ihrer Ausführlichkeit tragen diese Arbeiten leider noch nicht dazu bei, über eine von mir vor zwei Jahren gemachte, durch Patente der Firma Franz Fritzsche u. Co. in Hamburg[3]) bekannt gewordene Erfindung in der Klasse der Veilchenparfüms genügend Licht zu verbreiten.

Wenn man nämlich nicht wie Tiemann vom Citral[4]) ausgeht, sondern nach meinem Verfahren rohes Lemongrasöl oder noch besser diejenigen Fraktionen desselben, welche durch Destillation von den dem Citral entsprechenden Antheilen befreit sind und nunmehr einen Siedepunkt von 115°—130° unter 12 Mm. Druck zeigen, anwendet und mit Aceton, Chlorkalklösung und Alkohol unter Zusatz von etwas Kobaltnitrat kocht, so entsteht ein Produkt, welches bemerkenswerthe Unterschiede von dem Pseudojonon Tiemann's aufweist.

Es bildet ein chlorfreies, fast geruchloses Oel vom spec. Gew. 0,898 bei 20° und hat der Hauptsache nach einen Siedepunkt von 155°—170° unter 12 Mm. Druck, während Tiemann's Produkt[5]) ein spec. Gew. von 0,9044 hat und bei 143°—145° unter 12 Mm. Druck siedet. Der Brechungsexponent des Pseudojonons wird zu $n_D = 1{,}527$ angegeben, während mein Produkt einen Berechnungsexponenten von $n_D = 1{,}531$ zeigt.

[1]) Botan. Centralbl. **73**, 1898. [2]) Ber. **31**, 808 u. 867.

[3]) Franz. Patent Nr. 260319; Engl. Patent Nr. 26350/96; Amerik. Patent vom December 1896. Diesen Patenten entspricht die deutsche Patentanmeldung F. 9386, eingereicht am 7. Oktober 1896.

[4]) Vergl. Semmler, Ber. **24**, 203.

[5]) Ber. **26**, 2692; D.R.P. Nr. 73089 vom 25. April 1893.

Die Analyse dieses von mir als Pseudoveilchenöl bezeichneten Oeles ergab folgendes Resultat:

1. 0,2502 Grm. gaben 0,7480 Grm. CO_2 u. 0,2364 Grm. H_2O.
2. 0,1918 Grm. gaben 0,5722 Grm. CO_2 u. 0,1768 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}O$:	Gefunden: 1.	2.
C	81,25	81,53	81,36 %
H	10,41	10,49	10,24 „ .

Wird das Pseudoveilchenöl in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid behandelt, so scheiden sich ca. 70%—85% vom Gewicht des verarbeiteten Oeles als Semicarbazon ab.

Die Analyse des reinen Pseudoveilchenöl-Semicarbazons (Schmp. 143°) ergab:

1. 0,2848 Grm. gaben 0,7005 Grm. CO_2 u. 0,2435 Grm. H_2O.
2. 0,2150 Grm. gaben 0,5308 Grm. CO_2 u. 0,1764 Grm. H_2O.
3. 0,1635 Grm. gaben 26,0 Ccm. N bei 19° u. 708 Mm. Druck.
4. 0,1375 Grm. gaben 22,2 Ccm. N bei 20° u. 711 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{23}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	67,47	67,08	67,33 %	—	—
H	9,24	9,50	9,11 „	—	—
N	16,66	—	—	17,09	17,28 % .

Kocht man das Pseudoveilchenöl mit einer Natriumbisulfatlösung von 10°—11° Bé unter energischem Mischen mehrere Tage (ca. 100 Stunden), so geht es analog wie Pseudojonon in Jonon, in ein isomeres Produkt über, welches gleich nach der Erfindung (im August 1896) von der Firma Franz Fritzsche u. Co. unter dem Namen „Veilchenöl künstlich“ in den Handel gebracht worden ist.

Dieses Veilchenöl bildet, von unbrauchbarem Vorlauf durch wiederholtes Fraktioniren gereinigt, ein gelblich grünes, nach Sandelholz riechendes Oel. Es siedet unter 12 Mm. Druck bei 140°—150° (Hauptmenge bei 145°—150°), bei gewöhnlichem Luftdruck fast unzersetzt bei 260°—265° bei 711 Mm., resp. bei 271°—273° unter 760 Mm. Das specifische Gewicht beträgt 0,952 bei 15°, der Berechungsexponent wurde gefunden $n_D = 1{,}512$ bei 20°. Nach Tiemann[1]) hat das Jonon unter 12 Mm. Druck einen Siedepunkt von 126°—128°, ein Volumgewicht von 0,9351 bei 20° und einen Brechungsexponenten $n_D = 1{,}507$.

Die Analyse des Veilchenöls ergab folgendes Resultat:

1. 0,2228 Grm. gaben 0,6658 Grm. CO_2 u. 0,2102 Grm. H_2O.
2. 0,2594 Grm gaben 0,7748 Grm. CO_2 u. 0,2576 Grm. H_2O.
3. 0,2434 Grm. gaben 0,7242 Grm. CO_2 u. 0,2250 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	81,25	81,06	81,45	81,14 %
H	10,41	10,55	11,00	10,27 „ .

[1]) Ber. 26, 2693; vergl. auch Haarmann u. Reimer, D.R.P. Nr. 73089 vom 25. April 1893.

Vor dem Jonon zeichnet sich das Veilchenöl vor allem durch einen kräftigen, sandelholzartigen Geruch aus, welcher in verdünnter alkoholischer Lösung oder sonst in feinster Vertheilung in einen reinen, kräftigen und anhaltenden Veilchengeruch übergeht, während das Jonon weniger intensiv und mehr nach Weinblüthe riecht.

Das Veilchenöl liefert ebenso wie das Jonon ein Semicarbazon; während aber das Jononsemicarbazon bei 109°—110° schmilzt[1]), liegt der Schmelzpunkt des aus Ligroin (Siedepunkt 105°—140°) in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Semicarbazons des Veilchenöls bei 142°. Das p-Bromphenylhydrazon des Veilchenöls schmilzt bei 146°, der Schmelzp. der entsprechenden Jononverbindung wird zu 142°—143° angegeben.

Aus dem Obigen geht hervor, dass das Veilchenöl und das Pseudoveilchenöl sich in ihren Eigenschaften wesentlich vom Jonon resp. Pseudojonon unterscheiden. Während aber die letzteren sich vom Geranial ableiten, entstehen die von mir nach meinem Verfahren erhaltenen neuen Substanzen aus im Lemongrasöl vorhandenen, von Geranial verschiedenen Aldehyden.[2])

Hamburg, im Juni 1898.

Jodirungsprodukte aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren;

von

J. Seidel.

(Zweite Mittheilung.)

Vor einiger Zeit brachte ich in diesem Journal[3]) eine kurze Mittheilung über die von mir bei meinen Arbeiten gewonnenen Jodsubstitutionsprodukte. Es wurden jodirt: 1. das Saligenin, 2. der Salicylaldehyd, 3. der p-Oxybenzaldehyd, 4. der Anisaldehyd, 5. das Cumarin. Der Dijod-p-oxybenzaldehyd war, wie ich (a. a. O.) hervorgehoben habe, bereits bekannt. Es hat sich nun gezeigt und ist von mir übersehen worden, dass auch die von mir beschriebenen Condensationsprodukte desselben, mit Ausnahme des Dijod-p-oxybenzaldehyd-p-Nitroanilins, bereits dargestellt waren.[4])

Ueber den weiteren Fortgang der Untersuchungen habe ich Folgendes zu berichten:

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge lässt sich der Monojodanisaldehyd leicht spalten in Monojodanisalkohol (kleine,

[1]) Ber. 28, 1754.

[2]) Ueber die Trennung und Charakterisirung dieser schon von Barbier und Bouveault vermutheten Aldehyde wird demnächst eine ausführliche Arbeit veröffentlicht werden.

[3]) Dies. Journ. [2] 57, 204. 1898.

[4]) C. Paal u. L. Mohr, Ber. 29, 2302; K. Auwers u. J. Reis, das. S. 2355.

weisse Nadeln von Schmelzp. 84°) und die zugehörige 3-Jodanissäure (234°). Zur Charakterisirung des Aldehyds habe ich einige Condensationsprodukte desselben hergestellt:

a) Phenylhydrazon. Kleine, warzige Kryställchen vom Schmelzp. 106½°—107°.

b) Oxim. Kleine derbe Prismen mit spitziger oder stumpfer Pyramide vom Schmelzp. 129°—130°. Eine andre Portion des Oxims, die einen etwas tieferen Schmelzpunkt zeigte, welcher auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht über 126°—127° stieg, weshalb ich die Substanz zuerst für ein isomeres Oxim ansah, dürfte doch wohl im Wesentlichen dasselbe sein wie das erste, nur durch anhaftende Beimengungen verunreinigt.

c) Anil. Weisse Blättchen vom Schmelzp. 107°—108°.

Die bei der Jodirung des Anisaldehyds nach der Kekulé-schen Methode durch die oxydirende Wirkung der Jodsäure gebildete 3-Jodanissäure (Schmelzp. 234°) geht, wenn man bei der Darstellung einige Zeit auf 150°—160° erhitzt, in 2,4-Dijodanisol über (körnige Krystalle vom Schmelzp. 65,5°—66,5°). Der Methylester der 3-Jodanissäure (die Säure selbst und ihre Salze sind von Peltzer[1]) dargestellt worden) schmilzt bei 95°, der Aethylester etwas über 65°. Beide Körper besitzen hervorragendes Krystallisationsvermögen und schwachen, aromatischen Geruch.

Bei der directen Jodirung des Cumarins, die ich sowohl nach der Kekulé'schen, als auch nach der Körner'schen Methode ausführte, sowie auch nach der Vorschrift von L. Meyer und von G. S. Neumann, erhielt ich nach vielen vergeblichen Versuchen 2 Produkte, die sich sehr schwer reinigen liessen, unter Zersetzung bei etwa 200° schmolzen und keine Spur von Krystallisationsvermögen aufwiesen. Durch Eintropfenlassen der ätherischen bezw. alkoholischen Lösung in kochendes Ligroïn gewann ich wenigstens das eine in leidlich reinem Zustande. Es stellt so ein leichtes, weisses Mehl dar, leicht löslich in verdünnten Alkalien zu einer gelblichgrünen Flüssigkeit. Höchst wahrscheinlich sind diese Körper als Jodderivate der Cumarsäure anzusprechen. Indessen glückte mir die Darstellung des Mono- und des Dijodcumarins nach der Perkin'schen Synthese aus den entsprechenden Jodderivaten des Salicylaldehyds:

Monojodcumarin. Weisse, baumartig verzweigte Nadeln. Schmelzp. 164°—165°.

Dijodcumarin. Weisse, sternförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp. 192°.

Dresden, im Mai 1895. Organ. Laborat. d. K. S. Techn. Hochschule.

[1]) Ann. Chem. 146, 284.

Zu meiner Krystallwasser-Theorie;

von

Th. Salzer.

I. Einleitung.

Die Leser dieser Zeitschrift erlaube ich mir darauf hinzuweisen, dass ich, angeregt durch Beobachtungen bei der Darstellung unterphosphorsaurer Salze, nachweisen konnte, dass der Krystallwassergehalt der Salze bestimmten Regeln folgt und in innigem Zusammenhang steht mit der Atomlagerung in dem Salz-, bezw. Säure-Molekül.[1]) Ich stelle diese Regeln hier zusammen und suche dieselben durch meine Theorie möglichst kurz auf ihre innere Ursache zurückzuführen.

Regel I. Wenn eine einbasische Säure mit einem Metall ausser dem neutrale Salze auch saure Salze bildet, so wird die Zahl der aufnehmbaren Krystallwasser-Moleküle (bezogen auf 1 Mol. Säure) mit zunehmendem Säuregehalt geringer.[2])

Regel II. Wenn durch Vereinigung einer Säure mit einem Metalloxyd ausser dem neutralen Salze auch eine oder mehrere (krystallisirte) basische Salze entstehen können, so binden letztere weniger Krystallwasser als das neutrale Salz.

Regel III und IV (vereinigt). Wenn eine mehrbasische anorganische oder organische Säure mit einem Metall mehrere normale (krystallisirte) Salze bildet, so wächst die Zahl der durch diese Salze aufnehmbaren Krystallwasser-Moleküle in dem Maasse, als der Hydroxyl-, bezw. Carboxyl- (oder Sulfoxyl-) Wasserstoff durch Metall ersetzt wird.

Regel V. Die krystallisirten Salze der Benzolderivate, in welchen zwei negative Gruppen, wie Hydroxyl, Carboxyl, Sulfoxyl oder Nitroxyl in Orthobeziehung zu einander stehen, binden nicht so viel Krystallwasser als die isomeren Salze der Parasäuren.

Regel VI. Die Zahl der Krystallwasser-Moleküle in neutralen zweiwerthigen Metallsalzen von zweiwerthigen orga-

[1]) Vergl. Ann. Chem. 211, 223; Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 441; Ber. 16, 3025 u. Pharmac. Zeitung 1881—1897.

[2]) Hier wie überall Mittel-Temperatur vorausgesetzt.

nischen Säuren wächst mit der räumlichen Entfernung der beiden Carboxyle von einander.

Regel VII. Die Calciumsalze jener organischen einbasischen (wie mehrbasischen) Säuren, welche die Methylgruppe enthalten, verändern ihren Wassergehalt nicht, wenn das Methyl durch ein anderes normales Alkyl ersetzt wird.

Regel VIII. Die neutralen Calciumsalze aller in m- oder p-Stellung substituirten einbasischen Benzoësäurederivate binden mindesten 3 Mol. Krystallwasser, während jene der in o-Stellung substituirten Säuren nur 2 Mol. Wasser binden.

Nachtrag zu Regel VIII. Die Calciumsalze der Parahomologen der Benzoësäure verhalten sich, bezüglich ihrer wasserbindenden Kraft, ähnlich wie die Calciumsalze der Fettsäuren zu dem essigsauren Calcium.

Regel IX.[1]) Die Calciumsalze der einbasischen normalen Fettsäuren binden 1 Mol. Krystallwasser; der Wassergehalt wächst mit dem Eintritt von Seitenketten in das Säureradikal und zwar in besonders hohem Grade, wenn dieser Eintritt in der Nähe des Carboxyls erfolgt.

Da die heutige Valenztheorie sich für eine chemische Bindung des Krystallwassers als unzureichend erweist, musste ich mir, bei der Unzahl von Angaben über den Krystallwassergehalt der Salze, eine bestimmte Vorstellung über eine anderweitige Ursache der Bindung des Krystallwassers bilden; hierbei diente mir als leitende Idee die Vorstellung, dass die Wassermoleküle bei der Krystallbildung als Vermittler der chemischen Affinität dienen können, wenn eine directe Anlagerung des Metallatoms an den elektronegativen Sauerstoff der betreffenden Säuregruppe erschwert ist. Wenn z. B. eine zweibasische Säure durch ein zweiwerthiges Metallatom gesättigt wird, so muss dabei eine Ringschliessung stattfinden, welche eine so grosse Spannung bedingen kann, dass diese mit der Krystall-

[1]) Diese Regel und den Nachtrag zu Regel VIII habe ich hier zum erstenmal versucht, in bestimmte Worte zu fassen; die bezüglichen Regelmässigkeiten habe ich aber schon früher wiederholt erwähnt; ähnliche Regelmässigkeiten treten auch bei den ungesättigten aliphatischen Säuren zu Tage, sind aber hier wie dort schwierig zu kennzeichnen, weil sie von der Art der Raumerfüllung des Säureradikals abhängig sind.

bildung unvereinbar wird. Hier sollen nun, nach meiner Annahme, die Wassermoleküle als Zwischenglieder in das Salzmolekül eintreten, ähnlich wie man den Strom eines Hufeisenmagneten durch eine grössere Zahl von Eisenstäbchen schliessen kann und diese dadurch frei schwebend erhalten werden können. Eine derartige Annahme scheint mir doch auch vortheilhaft, um das scheinbar unveränderte Bestehen verdünnter Salzlösungen mit der Theorie der Ionen-Spaltung in Einklang zu bringen. Diese Vorstellung mag bei fortschreitender Erkenntniss der einschlägigen Verhältnisse ungenügend erscheinen, zur Zeit aber genügt sie, um die von mir aufgestellten Regeln zu erklären:

Regel I—IV (und sogar auch eine grössere Zahl beobachteter Ausnahmen von Regel IV, Calciumsalze von Orthodicarbonsäuren) ergeben sich aus der Betrachtung, dass die Zahl der von einem Salze aufnehmbaren Wassermoleküle um so grösser werden muss, je mehr die Zahl der Beziehungen zwischen elektronegativen und positiven Gruppen oder Atomen wächst; dass also das neutrale Salz mehr Wasser bindet, als die zugehörigen sauren oder basischen Salze.

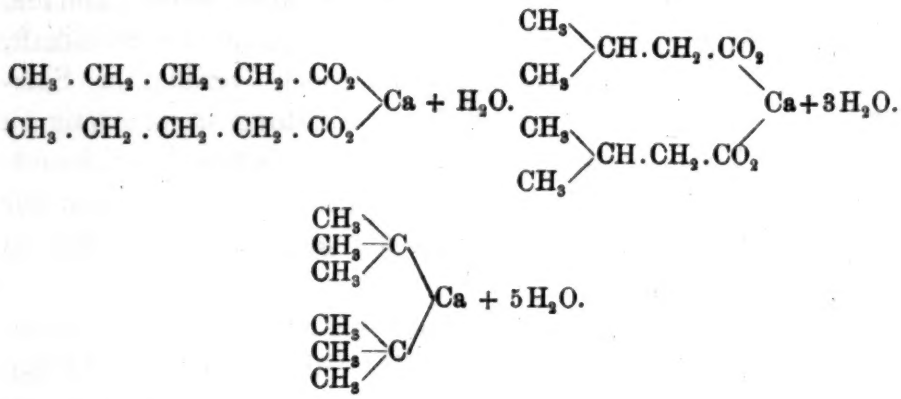
Um die Gültigkeit der Regeln V—IX zu verstehen, muss nur berücksichtigt werden, dass in dem von mir gebrauchten Gleichniss die Anzahl der Eisenstäbchen (von gegebener Länge) in dem Maasse vergrössert werden muss, als die Entfernung der beiden Pole von einander zunimmt.

Die für die einbasischen organischen Säuren gültigen Regeln VII—IX verlangen zu ihrem Verständniss die Voraussetzung, dass in den Salzen die Säure-Moleküle nach dem Bilde $\begin{matrix}\overline{A}\\ \overline{A}\end{matrix}\!\!>\overset{II}{M}$ gelagert sind und nicht etwa nach dem nächstwahrscheinlichen Bilde $\overline{A}—\overset{II}{M}—\overline{A}$.

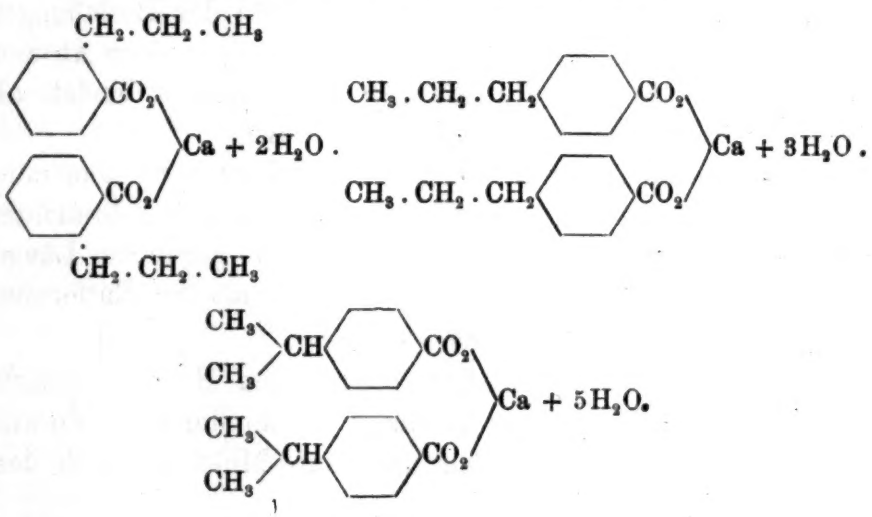
Diese Voraussetzung wird unterstützt durch die Beobachtung von Traube[1]), wonach Essigsäure, Benzoësäure (und wohl auch ihre Homologen) dimolekular sein sollen. Die Regeln VII—IX sind dann nur einfache Folgerungen aus Regel VI, indem die grösstmögliche Annäherung der beiden

[1]) Ber. 31, 130.

Säure-Moleküle von der Art der Raumerfüllung des Säure-Radikals abhängig ist. Zur leichteren Veranschaulichung gebe ich hier nur die Formeln einiger zum Vergleich herangezogener isomerer Salze: $(C_4H_9CO_2)_2Ca$:



Ferner für die Salze $(C_3H_7 . C_6H_4 . CO_2)_2Ca$:



Die Regel VIII folgt daraus, dass das o-Substitut sich nach Aussen lagert und die Carboxyle nach Innen drängt, ähnlich wie der Wassergehalt des malonsauren und bernsteinsauren Calciums aus gleicher Ursache durch Eintritt von Alkyl herabgedrückt wird.

Hierzu sei nur noch bemerkt, dass auf Grund dieser Anschauungen und Regeln eine Reihe von entgegenstehenden Angaben über den Wassergehalt von Salzen berichtigt werden konnten, so dass ein Zweifel an dem innigen Zusammenhang

zwischen Salzmolekül und Krystallwasser wohl nicht mehr möglich ist.

Ebenso habe ich wiederholt zeigen können, wie häufig durch sorgfältig ausgeführte Krystallwasserbestimmungen besser und leichter Verunreinigungen in vorliegenden Säuren nachzuweisen sind, als durch Elementaranalyse u. a. m.; die Bedeutung solcher Bestimmungen für die praktische Chemie bei Unterscheidung und Trennung isomerer Säuren ist ja auch schon sehr frühzeitig erkannt worden.

II. Zu meiner Krystallwasser-Theorie und den Calciummalonaten.

Die Calciummalonate besitzen gleich ihren Homologen je nach ihrem Krystallwassergehalt verschiedene Eigenschaften und verdienen besondere Beachtung, weil sie zeigen, dass unter Umständen die Grösse des Molekulargewichts eines Salzes daraus erschlossen werden kann, mit welcher Kraft und in welcher Menge das Salz Wasser bindet.

a) Trimolekulares malonsaures Calcium, $Ca_3(C_3H_2O_4)_3 + 12H_2O$.

Wegen Missdeutung des Referats über eine Arbeit von Massol[1]) hatte ich das unter 15° immer entstehende malonsaure Calcium mit 4 Mol. Krystallwasser nicht als Ausnahme von meiner Regel VI aufgefasst; nachdem ich jedoch aus einer Arbeit von Kiliani[2]) und dann aus eignen Versuchen ersehen hatte, dass dieses Salz gleich dem Salze mit 2 Mol. Krystallwasser auch bei Temperaturen von 15°—35° entsteht, musste ich nach der Ursache dieser mir auffallenden Erscheinung suchen.

Das haarfeine Nadeln darstellende Salz enthält 33,6% Krystallwasser und sollte nach Kiliani im Exsiccator 22% Wasser verlieren; letztere Angabe ist nun aber genauer dahin zu ergänzen, dass es unter diesen Verhältnissen 22,4% Wasser

[1]) Ber. 22, Ref. S. 400. [2]) Das. 29, 1764.

abgiebt (gefunden: 22,38%; 22,4; 22,5%), dann bei 100° weitere 2,8% und schliesslich bei 180° den Rest von 8,4%. Ein derartiges Verhalten ist nur für ein (mindestens) trimolekulares Salz erklärlich, welches also 12 Mol. Krystallwasser enthält und davon 8 Mol. im Exsiccator, 1 Mol. bei 100° und 3 Mol. bei höherer Temperatur abgiebt.

b) Dimolekulares oder fumaroïdes (?) malonsaures Calcium, $CaC_3H_2O_4 + 2H_2O$.

Dieses zuerst von Haushofer beschriebene Salz kann gleich dem vorerwähnten Salze durch Fällung einer Lösung von Ammonium- oder Kaliummalonat mittelst Chlorcalcium bei höherer Temperatur, zuweilen aber auch bei Zimmertemperatur erhalten werden; gemischte Fällungsprodukte (unter dem Mikroskop leicht erkenntlich) scheinen aber nicht aufzutreten; die kalt bereiteten Lösungen beider Salze gaben mir durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur stets wieder das ursprüngliche Salz.

Das Salz enthält 20,2% Krystallwasser, verliert davon die Hälfte bei etwa 130° und ist dann sehr hygroskopisch im scharfen Gegensatz zu einem aus dem trimolekularen Salz erhaltenen Produkt von gleichem Wassergehalt.

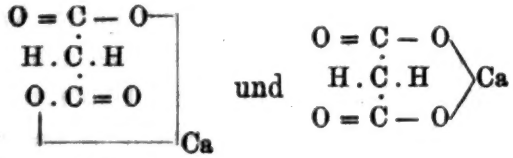
c) Monomolekulares oder maleïnoïdes (?) malonsaures Calcium.

Während nach Myczynski[1]) ein Theil wasserfreie Substanz in der Form der (beiden?) wasserhaltigen Salze etwa die 300fache Menge kaltes Wasser zur Lösung bedarf, ist das durch Erhitzen auf 180°—200° vollständig entwässerte Salz schon in der zehnfachen Menge Wasser, freilich nur vorübergehend, löslich; das wasserfreie Salz nimmt beim Liegen an der Luft sehr rasch 2 Mol. Krystallwasser auf (nie mehr) und büsst deshalb seine Leichtlöslichkeit sehr rasch ein.

Die ganz aussergewöhnlich grössere Löslichkeit dieses Salzes rechtfertigt es wohl, darin eine besondere Atomlagerung anzunehmen, und scheint dieselbe durch Verschiedenheit in der

[1]) Ber. 19, Ref. S. 728.

Molekulargrösse bedingt zu sein, doch wäre die Möglichkeit einer fumaroïden und maleïnoïden Form:



nicht ganz auszuschliessen.

Die hier wahrnehmbare Vereinigung von zwei und mehreren Salzmolekülen zu complexeren Verbindungen kann demnach manche Ausnahme von meinen Krystallwasser-Regeln veranlassen.

III. Zur Kenntniss der Methylmalonsäure und ihrer Calciumsalze.

a) Trimolekulares methylmalonsaures Calcium, $Ca_3(C_4H_4O_4)_3 + 4H_2O$.

Herr Prof. C. A. Bischoff in Riga hatte die ausserordentliche Güte, auf meine Bitte mir einige Proben von Calciumsalzen substituirter Malonsäuren zu übersenden, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage. Die drei erhaltenen Salzproben von methylmalonsaurem Calcium erschienen unter dem Mikroskop als durchaus gleichartige Prismen, welche bei 100° kein Wasser abgaben, aber bei 135° etwas über 3% und bei 160°—180° weitere 10% Gewichtsverlust erlitten. Dieses Verhalten ist nur erklärlich durch die Annahme eines trimolekularen Salzes, $Ca_3(C_4H_4O_4)_3 + 4H_2O$; berechnet für H_2O: 13,33%; gefunden: 13,1%, 13,3%, 13,4%; es geht bei 135° in $Ca.C_4H_4O_4 + H_2O$ und bei 180° in wasserfreies Salz über. Im Gegensatz hierzu hatten Byk[1]) nur $^1/_2$ Mol., Richter[2]) aber, und ebenso Pusch[3]), 1 Mol. Krystallwasser gefunden; für die deshalb anfänglich gehegte Vermuthung, dass das mir vorliegende Salz Malonat, Succinat oder auch eine andere Verunreinigung enthielt, ergab sich jedoch durch-

[1]) Dies. Journ. **109**, 19.
[2]) Z. Ch. 1868, 452.
[3]) Arch. Pharm. **232**, 186.

aus kein Anhaltspunkt; weder Behandlung mit kaltem noch kochendem Wasser (weder Auszug noch Rückstand) und schliesslich Auflösung in Salzsäure und Fällung durch Ammoniak gab mir Salze von wesentlich anderem Wassergehalt. Die Löslichkeit dieses Salzes fand ich in naher Uebereinstimmung mit den Angaben von Myczynski[1]), wonach es fast die 200fache Menge kaltes Wasser zur Lösung bedarf.

b) Dimolekulares(?) methylmalonsaures Calcium, $CaC_3H_4O_4 + H_2O$.

Dieses Salz soll Richter und Pusch vorgelegen haben und war von diesen wahrscheinlich auf andere Weise, vielleicht auch aus anderer Säure dargestellt worden (s. weiter unten); ich konnte es nicht erlangen.

c) Monomolekulares oder maleïnoïdes (?) methylmalonsaures Calcium, $CaC_3H_4O_4$.

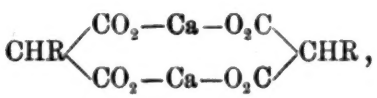
Aehnlich dem entsprechenden malonsauren Salze gewonnen, glaube ich auch diesem Salze eine besondere Structurformel geben zu müssen, weil es schon in der fünffachen Menge Wasser löslich ist; eine Lösung 1:10 konnte sogar filtrirt werden und schied nach einigem Stehen das wasserhaltige Salz in den ursprünglichen Prismen wieder aus.

Das entwässerte Salz nimmt beim Liegen an der Luft nur langsam etwa ein Drittel des Wassers wieder auf und verliert deshalb die Eigenthümlichkeit der Leichtlöslichkeit nicht so rasch als das entwässerte malonsaure Calcium. Das isomere bernsteinsaure Calcium zeigt diese Eigenthümlichkeit nach Erhitzen auf 200° nicht.

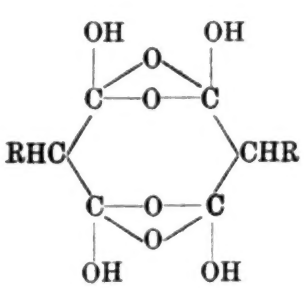
Ich darf nicht unerwähnt lassen, dass die von mir aus dem Salze a) durch Zusatz von Weingeist und verdünnter Schwefelsäure (in ungenügender Menge) erhaltene Methylmalonsäure schon bei 120°—121° vollständig schmolz, ohne dass dabei Kohlensäureentwicklung oder theilweise Sublimation zu beobachten war, wie dies von mehreren anderen Seiten mitgetheilt wird. Der Schmelzpunkt der Säure liegt

[1]) Ber. 19, Ref. S. 728.

nach Byk[1]) bei 100°, nach Wichelhaus[2]) bei 129,5°, nach Pusch[1]) bei 134°, während Lassar-Cohn[3]) sagt: „eine so gereinigte Säure schmilzt von 120° an und ist erst bei 152° völlig geschmolzen, wenn langsam erhitzt wird; die nicht durch Ueberführen in das Bleisalz gereinigte Säure pflegte bei 130° geschmolzen zu sein". Es muss also die Frage aufgeworfen werden, ob es mehre oder nur eine Isobernsteinsäure giebt und welches in dem letzteren Falle der richtige Schmelzpunkt ist? Die von mir gezeigte Verschiedenheit der Calciumsalze muss nicht durch eine Verschiedenheit der darin enthaltenen Säuren bedingt sein, denn es können recht wohl zwei oder drei Säuremoleküle durch je zwei oder drei Calciumatome wechselweise gebunden sein, wie z. B. in



ähnlich wie dies Auwers[4]) für Tolyle nachgewiesen hat, deren verschiedene Molekulargrösse er bestimmen konnte; — Ca — tritt hier an die Stelle der Gruppe $\begin{array}{c} -N- \\ | \\ R \end{array}$. Wird nun das Metall abgeschieden, so kann die Säure wieder in ihre Einzel-Moleküle zerfallen, es kann aber, wie Auwers gewiss mit Recht hervorhebt, durch einen gewissen Grad von Asymmetrie, also durch das Bestreben, möglichst regelmässige Gebilde zu erzeugen, ein Zusammenschluss der Säure-Moleküle veranlasst werden, wie dies für eine dimolekulare Säure durch das Structurbild:



[1]) A. a. O.
[2]) Z. f. Chem. **1867**, S. 247.
[3]) Ann. Chem. **251**, 350. [4]) Das. **292**, 194.

anschaulich gemacht wird. Es muss aber nur deshalb die Möglichkeit des Bestehens von mehreren Methylmalonsäuren zugegeben werden, weil sonst die Widersprüche in den Schmelzpunktangaben und die Lassar-Cohn'sche Beobachtung schwer verständlich sind.

Zur Beantwortung des zweiten Theils der oben gestellten Frage habe ich die Schmelzpunkte der hierher gehörigen Säuren mit einander verglichen und daraus geschlossen, dass es seine volle Berechtigung hat, eine Methylmalonsäure vom Schmelzp. 120°—121° anzunehmen. (Siehe das Nachfolgende.)

IV. Ueber eine wahrscheinliche Regelmässigkeit bei den Schmelzpunkten der Säuren, $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$.

Ausser der bekannten von v. Baeyer[1]) aufgestellten Zickzack-Regel sind in letzter Zeit einige weitere Regelmässigkeiten bei den Schmelzpunkten der normalen Säuren dieser Reihe erwähnt worden und zwar von Markownikow[2]), G. Cohn[3]) und Franchimont[4]); sie weisen auf das Sinken der Schmelzpunkte durch den Eintritt von Seitenketten und durch die Verlängerung der letzteren hin, gestatten aber nicht eine Vorausbestimmung des Schmelzpunkts einer Säure. In letzterer Hinsicht scheint mir nun ein kleiner Fortschritt möglich, wenn der von mir gefundene Schmelzpunkt der Methylmalonsäure (120°—121°) allgemein als richtig erkannt wird, weil er dann das Mittel zwischen den Schmelzpunkten der Malonsäure (131° abgerundet) und der Aethylmalonsäure (111° abgerundet) bildet. (Die gleiche Regelmässigkeit kehrt nun allerdings bei den anderen normalen Säuren nicht immer wieder, indem hier durch den Eintritt der Methylgruppe eine stärkere Erniedrigung des Schmelzpunktes hervorgerufen wird, als durch den Ersatz von Methyl durch Aethyl u. s. w.). Sinkt nun mit jeder weiteren Verlängerung der Seitenkette der Schmelzpunkt um ca. 10°, so erhalten die

---

[1]) Ber. **10**, 1286.
[2]) Ann. Chem. **182**, 340.
[3]) Ber. **27**, Ref. S. 551.
[4]) Referat, Chem. Centralbl. 1897, **2**. 256.

normal alkylirten Malonsäuren denselben Schmelzpunkt wie die ihnen isomeren, normal alkylirten Bernsteinsäuren, weil bei diesen der gleiche Durchschnitts-Unterschied von 10° beobachtet wird:

	Schmelzpunkt			
	beobachtet	vermuthet u. abger.	beobachtet	
Malonsäure	132,0°; 130,3°	131°	—	(Bernsteins. 185°)
Methylmalonsäure . .	100°; 129,5°; 134°; 120°—121°	121°	—	—
Aethylmalonsäure . .	111,5°	111°	112°	Methylbernsteins.
n-Propylmalonsäure .	96°	101°	98°	Aethylbernsteins.
n-Butylmalonsäure .	101,5°	91°	91°	n-Propylbernsteinsäure
n-Pentylmalonsäure .	82°	81°	81°	n-Butylbernsteinsäure

Bei den Bernsteinsäurederivaten zeigt also nur die äthylirte Säure eine Abweichung von 3°, während bei Propyl- und Butyl-Malonsäure Unterschiede von 5°, bezw. 10° hervortreten. Ich habe diese beiden letzteren Säuren aus den mir von Hrn. Prof. Bischoff gütigst überlassenen (amorphen) Calciumsalzen dargestellt und versucht, deren Schmelzpunkt zu bestimmen: die Propylmalonsäure fing bei 96° an zu schmelzen, war aber selbst bei 113° noch nicht ganz flüssig; die Butylmalonsäure schmolz zwischen 90°—101°; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist wurde 96°—97°, bezw. 100°—101° gefunden. Es macht also den Eindruck, als ob Säuregemische abgeschieden worden sein; ich werde deshalb versuchen, krystallisirte Calciumsalze der beiden Säuren darzustellen und daraus Säuren von den vermutheten Schmelzpunkten abzuscheiden.

Schliesslich sei mir noch die Bemerkung gestattet, dass die Baeyer'sche Regelmässigkeit verständlicher wird, wenn man annimmt, dass die Säuren mit gerader Kohlenstoffzahl sich in anderer Weise polymerisiren als die Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl.

V. Nachschrift.

Wenn ich in Vorstehendem gezeigt habe, wie das Studium der Krystallwasserverhältnisse unter Umständen zur Bestimmung der Molekulargrösse von Salzen benutzt werden kann, so ist dies an sich nichts Aussergewöhnliches; jede Erkenntniss einer Regelmässigkeit in den Eigenschaften der Körper stellt gleichsam die Masche eines Netzauges dar, durch welche uns ein neuer Einblick in die geheimnissvolle Werkstatt der Natur gestattet wird.

Das Urtheil über das, was nun im Einzelfall gesehen werden kann, muss allerdings mit grosser Vorsicht ausgesprochen werden, aber ich glaube nicht, dass ich es hier an der nöthigen Vorsicht habe fehlen lassen. Bekanntlich fehlt es noch sehr an Verfahren zur Bestimmung der Molekulargrösse fester Körper; in Betracht kommt bis jetzt eigentlich nur die Bestimmung des spec. Gewichts (vergl. Traube[1]), Siedepunktsverzögerung und Gefrierpunktserniedrigung; alle sind nur von beschränkter Anwendbarkeit und gegen die beiden letzteren, wie gegen manche andere Verfahren kann der Einwand erhoben werden, dass die Molekulargrösse eines Salzes bei dessen Auflösung in einer Flüssigkeit und ebenso bei dem Wechsel der Temperatur veränderlich sein kann. Als Beispiel, dass auch bei anderen Salzen die Verschiedenheit der Eigenschaften auf Polymerie zurückgeführt wird, erwähne ich hier nur die Metaphosphate u. s. w., obgleich in diesem Falle Zweifel an der Uebereinstimmung zwischen den gegebenen Namen und der wirklichen Molekulargrösse nicht ungerechtfertigt erscheinen. (Vergl. Lüdert[2]) und Salzer.[3])

Zu II. Habe ich nun ein besseres Recht zu behaupten, dass das wasserreichere Calciummalonat mindestens trimolekular sein muss?

Die Richtigkeit meiner Beobachtung, dass dieses Salz zwei Drittel seines Krystallwassers loser gebunden als das

---

[1]) A. a. O.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 15.
[3]) Archiv Pharm. **232**, 365.

letzte Drittel enthält, vorausgesetzt, ist es mir unerfindlich, wie dies bei einem Gehalt von 4 Mol. Wasser möglich sein soll; $2^2/_3$ Mol. H_2O müssten entweichen und ein Salz von der Formel $CaMal. + 1^1/_3 H_2O$ zurückbleiben? Ist das Wassermolekül in 2, 3 gleiche Theile zerlegbar? Allerdings nimmt man keinen Anstoss an zahlreichen Salzformeln mit halben Krystallwassermolekülen; derartige Angaben mögen zum Theil auf leicht verzeihlichen Irrthümern beruhen, zum anderen Theil wird die betr. Salzformel nur wegen der besseren Uebersichtlichkeit so geschrieben und stillschweigend angenommen, dass sie eigentlich verdoppelt werden müsste. Eine Salzformel mit $1^1/_3$ Mol. Wasser erinnere ich mich nicht, gelesen zu haben; sie würde auf Analysenfehler zurückgeführt werden, obgleich man vielfach noch gewöhnt ist, das Krystallwasser nur als zufälliges Anhängsel zu betrachten; man hat jedoch heute kein Recht mehr, das Krystallwasser als „asylum ignorantiae" aufzufassen.

Doch meine Beobachtung könnte irrthümlich sein? Gewiss, Irrthum ist menschlich; es kommt vor, dass Krystalle wechselnde Mengen von Wasser einschliessen; sie können andere Verunreinigungen oder noch Feuchtigkeit enthalten u. s. w., das hätte ich aber doch wohl merken müssen; Ungläubige mögen meine Versuche wiederholen und etwaige Fehler nachweisen! Kiliani hat ja dieselbe Beobachtung gemacht, freilich ohne daraus eine Schlussfolgerung zu ziehen.

Der Wasserverlust des Salzes im Exsiccator war nach 3—4 Tagen beendigt, z. B. 1,166 Grm. Salz (vollkommen lufttrocken) verloren am

ersten Tage	0,090
zweiten Tage	0,070
dritten Tage	0,058
vierten Tage	0,043
5—12 Tage	0,000
Summa	0,261.

Hierzu kommt nun, dass das so theilweise entwässerte Salz beim Erwärmen auf 100° ein Zwölftel seines Gesammt-Wassergehalts verliert, während der Rest langsam bei 170° bis 200° entweicht; nach der alten Formel müsste das Salz unter diesen Umständen wieder $^1/_3$ Mol. H_2O abgeben; wie ist das möglich?

Für die wirkliche Molekulargrösse des wasserärmeren Caliummalonats kann ich keine Beweise beibringen; ich vermuthe nur, dass es eigentlich dimolekular geschrieben werden sollte, weil das aus diesem gewonnene $CaMal + H_2O$ andere Eigenschaften hat als das aus dem trimolekularen Salzerhaltene Präparat gleicher Zusammensetzung.[1])

Ebenso ist es natürlich auch nur Vermuthung, dass das vollständig entwässerte Salz monomolekular ist; sie wird aber dadurch einigermassen begründet, dass die Atomlagerung in diesem Salz wegen seiner Leichtlöslichkeit eine andere sein muss; die andere Möglichkeit, eine Unterscheidung zwischen maleïnoïder und fumaroïder Form, ist ebenso wenig zu beweisen und wird meist für unwahrscheinlich gehalten werden.

Zu III. Wenn ich selbst noch Zweifel an meiner Berechtigung hegte, die Formel des Calciummalonats zu verdreifachen, so wurden diese zerstreut durch die Analyse des methylmalonsauren Calciums, welches in dem Laboratorium des Polytechnikums zu Riga aus Natrium-Malonsäureester und Jodmethyl, durch fractionirte Destillation bei 190°—195°, Verseifung mit Kalilauge, Neutralisation mit Salzsäure und Fällung durch Chlorcalcium gewonnen worden war und einen Wassergehalt von 13,27% ergab, was nur einer Formel $CaC_4H_4O_4 + 1^1/_3 H_2O$ nahe kommt, während die seither angenommene Formel $CaC_4H_4O_4 + H_2O$ einen Wassergehalt von 10,4% verlangt.

Ueber die Unmöglichkeit, dem Salze eine solche Formel zu geben, habe ich mich bereits genügend ausgesprochen; auch hier wird die Nothwendigkeit, die Formel zu verdreifachen, durch die Thatsache verstärkt, dass das Salz bei 125° $^1/_3$ Mol. Wasser abgeben müsste. Als mögliche Verunreinigung der vier vorliegenden Salzproben ist eigentlich nur das dimolekulare Calciummalonat zu erwähnen, das mir jedoch bei meinen Prüfungsverfahren nicht hätte entgehen können, man müsste denn gerade annehmen, dass alle drei Proben ein gleichartiges Condensationsprodukt von 1 Mol. Malonat und 2 Mol. Methylmalonat gewesen seien. Hierüber durch Ausführung einer Elementaranalyse zu entscheiden, war die noch vorhandene

[1]) Vergleichende Versuche über die Löslichkeit beider Salze hoffe ich später ausführen zu können.

Salzmenge leider nicht mehr ausreichend (Vergl. das Nachfolgende); dieser Fall dünkt mir aber schon deshalb sehr unwahrscheinlich, weil das Salz nach der Ueberführung in die (monomolekulare?) leicht lösliche Form sich wieder unverändert ausschied.

Zu IV. Hier muss ich zunächt bemerken, dass auch in diesem Fall der Mangel an Untersuchungsstoff eine Elementaranalyse der von mir abgeschiedenen Methylmalonsäure unmöglich machte, doch habe ich Ursache zu hoffen, dass diese Lücke im Laufe des Winters von sachverständiger Seite ausgefüllt wird. Meine Gründe für die Annahme, dass meine Schmelzpunktsbestimmung annähernd richtig ist, beruhen auf der Voraussetzung, dass die vorliegenden Angaben über den Schmelzpunkt der Aethyl- wie der Pentyl-Malonsäure richtig sind; die Schmelzpunkte der höher alkylirten Malonsäuren mögen vorerst ausser Betracht bleiben, da diese sich wieder in aufsteigender Linie zu bewegen scheinen. Eine weitere Stütze dafür finde ich darin, dass die Schmelzpunkte der Glutarsäure und ihrer α-Homologen wahrscheinlich eine ähnliche Regelmässigkeit zeigen, indem der Unterschied hier vielleicht 20° beträgt:

Glutarsäure	97,5°;
α-Methylglutarsäure	77°—78°;
α-Aethylglutarsäure .	57,5°?

(nach Hell und Göckler 54°, nach Auwers 60,5° und gleich α-Methyladipinsäure 63°—64°?).

Zufällig bemerkte ich auch kürzlich, dass die Schmelzpunkte der Chloraurate von Aethanol-methylamin und -äthylamin sowie von Diäthanolamin, Diäthanol-methylamin und -äthylamin um je 20°—21° sinken.[1])

Nach Berichtigung des Schmelzpunktes der o-Aethylbenzoësäure auf 68° durch Giebe[2]) erscheint derselbe 10° höher als jener der o-Propylbenzoësäure, während bei den betr. Parasäuren keine Regelmässigkeit ersichtlich ist.

Dies Beispiele zeigen, dass auch andere Schmelzpunktsregelmässigkeiten durch bestimmte Zahlen ausdrückbar sind.

---

[1]) Knorr u. Schmidt, Ber. **31**, 1072.
[2]) Ber. **29**, 2533.

Wohl spricht der von mir gefundene Schmelzpunkt gegen eine Beimischung von Calciummalonat in meinem ursprünglichen Salze; zweifelloser Beweis ist es aber allerdings nicht, weil es bekanntlich häufig vorkommt, dass Gemische zweier Stoffe leichter schmelzbar sind als die einzelnen Bestandtheile für sich. Ich hoffe, dass diese Zweifel bald beseitigt werden können.

Worms, Ende Juni 1898.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXVII. Ueber eine neue Methode der Desinfection;

von

R. Walther und A. Schlossmann.

(II. Abhandlung.)

In unserer ersten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand haben wir in allgemeinen Zügen das Wesen der Infection geschildert und die Nothwendigkeit zur Abhaltung der Weiterverbreitung solcher aus der Infection hervorgehender Krankheiten erörtert. Die Betrachtungen über die bestehenden Desinfectionsmethoden führten uns zur Ansicht, dass dieselben strengen aber natürlichen Versuchsbedingungen nicht genügen, was übrigens, wie gleichfalls schon hervorgehoben, durchaus die Anschauung der competenten Beurtheiler ist. Es sei gestattet, auf das bewusste Thema nochmals zurückzukommen und zuerst die principiellen Gesichtspunkte zu besprechen, die uns zur Ausarbeitung der „Glycoformalmethode“ hinleiteten.

Es ist notorisch, dass die Sporen einzelner Bacterien so widerstandsfähig sind, dass selbst 5procent. Phenollösung nicht sofort abtödtend einwirkt. Erst nach stundenlanger Berührung beider findet Vernichtung des Materials statt. Bei den Verhältnissen des Raums, mag dies menschliche Wohnungen oder

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 173.

thierische Unterkunftsstellen betreffen, werden solche resistente Keime immer vorhanden, also auch abzutödten sein, denn erstens giebt, wie schon ausgeführt, nur eine solche absolute Desinfection die Gewähr, dass alle pathogenen Mikroben und ihre Entwicklungsformen vernichtet sind, und zweitens muss dies erreicht werden, da wir von manchen infectiösen Krankheiten die Erreger noch nicht kennen, diese also unter Umständen, oder wenigstens ihre Sporen, sehr widerstandsfähig sein können. In einer wässrigen 5procent. Phenollösung liegen nun die Abtödtungsverhältnisse äusserst günstig, auf einem Raum von 100 Ccm. haben wir 5 Grm. Phenol vertheilt und zwar in Wasser, das als solches überall hinzudringen und selbst feste, für Gase undurchdringliche Materialien, wie sie die äusseren Hüllen der Sporen vorstellen durch Imbibition mit dem Phenol in Berührung zu bringen vermag. Es ist selbstverständlich, dass ein fester und trockener Desinfectionsstoff bei Auflagerung auf eine Spore z. B. diese durchaus nicht zu schädigen vermag, wenigstens nicht zu schädigen braucht. Ein ähnliches Beispiel für andere Verhältnisse stellt folgendes dar:

Es werden bekanntlich die Schiffe, welche namentlich die Linie passiren müssen, an ihren Wandungen, soweit diese ins Meerwasser eintauchen, in verhältnissmässig kurzer Zeit mit Tangen und Algen bewachsen, wodurch eine ganz bedeutende Verminderung der Schiffsgeschwindigkeit, resp. umgekehrt eine ganz bedeutende Mehrausgabe für Kohlen herbeigeführt wird. Man suchte die Bewachsung dadurch zu verhindern, dass man dem Schiffsanstrich einen Zusatz von giftigen Materialien beifügte, wodurch die Colonisation dieser Gewächse unmöglich werden sollte. Selbstverständlich wurde der Zweck nicht erreicht, da der feste Schiffsanstrich mit seinem giftigen Material gar keinen hindernden Einfluss ausüben konnte.

Wollte man die Bedingungen, wie sie wässrige, hochprocentige Phenollösung in sich birgt und die man anderseitig auch für nothwendig halten muss zur Erzielung einer halbwegs genügenden Desinfection, ohne weiteres auf den Raum übertragen, so würde das Resultat das sein, dass man den Raum eben mit einer solchen Lösung totaliter anzufüllen hätte. Die rein theoretische Forderung ist in praxi nicht durchführbar. Es ist lohnend, die Raumverhältnisse näher zu betrachten.

In einem Raume von 100 Cbm. Inhalt haben wir 100 Cbm. Luft, nehmen wir das spec. Gew. eines Cubikmeters Luft approximativ zu 1,3 Kilogrm. an, so würden wir also 130 Kilogrm. Luft haben. Da zu einer Flüssigkeit verdichtete Luft etwas schwerer ist als Wasser, so würden diese 130 Kilogrm. Luft verflüssigt einen Raum von ca. 120 Lit. einnehmen. Wollte man diese Flüssigkeit zu einer 5procent. Phenollösung ausbilden, so brauchte man 6,5 Kilogrm. 100procent. Phenol zur Auflösung. Nun sind diese Gewichtsmengen Luft in Wirklichkeit nicht auf den Raum von 120 Lit. beschränkt, sondern auf einen solchen von 100 Cbm. gleich 1000 × 100 Lit. vertheilt, d. h. die Verhältnisse liegen 800 mal ungünstiger als in der Verdichtung, welch letztere also der 5procent. Phenollösung entsprach. Selbst wenn man also die grosse Menge von 6,5 Kilogrm. Phenol gasförmig in den Raum von 100 Cm. gleichmässig vertheilen wollte, würde man dennoch 800 mal ungünstigere Concentrationsverhältnisse haben als in einer Phenollösung. Zudem enthält diese noch das ausgezeichnete Postulat Wasser, während in unserem Falle dieses überhaupt nicht vorhanden ist. Man könnte somit der Hoffnung entsagen, die Wirkungsfähigkeit einer wässrigen hochprocentigen Lösung als Desinfectionsmittel auf den Raum zu übertragen.

Und dennoch gelingt es, dem Erforderniss nicht nur nahe zu kommen, sondern die Verhältnisse der Wirkungsfähigkeit zu steigern. Wir wissen nämlich, dass in der Luft selbst relativ wenig Keime vorhanden sind. Ihre Colonieen sitzen an Flächen im Raum, mögen diese nun durch Tapeten, durch Möbel, durch Staub oder sonst irgend etwas dargestellt werden. Wenn ein Gas als Desinfectionsmittel den Raum erfüllt, wird dieses an allen Stellen des Raumes in gleicher Concentration vorhanden sein, während es also nach Vorhergehendem nur nothwendig wäre, dass das Mittel weniger in der Luft als gerade in der Umgebung der festen Körper in höherer Concentration zur Wirkung kommt. Die Art, wie das Mittel gasförmig vertheilt wird, kann dem geforderten Verhältnissen nicht nachkommen. Ob man das Gas sich entwickeln lässt, wie die schweflige Säure aus Schwefel entsteht, ob man comprimirtes Gas in den Raum einströmen lässt, ob man das Gas aus einer Lösung desselben durch Erhitzen dieser

in den Raum treibt, ob man eine solche Lösung versprüht, wodurch sich diese Lösung ebenfalls durch rapide Verdunstungsmöglichkeit in gasförmiges Lösungsmittel und Desinfectionsgas auflöst, bleibt sich gleich. Es wird sich das Gas, vorausgesetzt, dass nicht allzu grosse Differenzen in den spec. Gew. zwischen Luft und Gas vorhanden sind, gleichmässig im Raum vertheilen. Im Verfolg solcher Gesichtspunkte kamen die Verfasser darauf, den Raum am besten vor der Desinfection so intensiv mit Wasserdampf anzufüllen, dass nicht nur das physikalische Sättigungsvermögen der Luft an Wasserdampf erreicht, sondern alle Gegenstände im Raum befeuchtet wurden. Die Aufnahmefähigkeit von Wasserdampf durch einen Cubikmeter Luft ist sehr gering, sie beträgt bei Normaldruck und 15° nur 9 Grm. 100 Cbm. Luft werden also durch 900 Grm. Wasserdampf so angereichert werden, dass die Niederschlagsgrenze erreicht ist. Damit wäre freilich wenig geholfen, es müssen auch am besten noch die vorhandenen Flächen im Raume durchfeuchtet werden, welcher Umstand noch grosse Mengen von Wasserdampf erfordert. Nehmen wir für einen Raum von 150 Cbm. eine Menge von 20 Kilogrm. Wasser an[1]), so dürfte diese Quantität den Endzweck erreichen lassen. Würde man nun in einem so vorbereiteten Zimmer eine wässrige Lösung, z. B. eine 5procent. Phenollösung fein versprühen, so könnte trotz dieser Auftheilung eine Verdunstung der Massen nicht eintreten. Es würden die Nebelmassen den Raum anfangs erfüllen, die Luftkeime würden dabei sicher vernichtet, ebenso aber dann die Keime und Bacterien, die an den Flächen haften, da eben mit der Zeit die Nebelmassen sich auf die Gegenstände lagern würden.

Wegen der Unmöglichkeit, sich gasförmig aufzulösen, würden zugleich diese Nebelmassen in ihren einzelnen Theilen stets den Procentgehalt der noch nicht verstäubten Lösung vorstellen. Damit wäre also erreicht, dass erstens die Luft im Raume keimfrei wurde, dass zweitens die Keime und Bacterien, die an den Oberflächen haften und die die überwiegende Menge der überhaupt vorhandenen repräsentiren, mit einer hochprocentigen Lösung des Desinfectionsmittels in Be-

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 195.

rührung kommen und so sicher abgetödtet werden. Es wird hierbei natürlich nothwendig sein, dass die Desinfectionsflüssigkeit zu äusserst feinen Nebeln zerstäubt wird, damit gleichsam dieselben beim Niederfallen die Oberflächen mit einer zusammenhängenden, wenn auch sehr dünnen Schicht der Flüssigkeit überziehen. Für viele Gegenstände, deren Oberfläche fest ist, und die für Gase undurchdringlich werden, ist damit die Durchdringbarkeit sicher verbunden. Naturgemäss ist diese sogenannte Tiefenwirkung für einige Millimeter nur gegeben. Ist das im Wasser vorhandene Antisepticum ein gelöstes Gas, so wird dieses immerhin von seinem Lösungsmittel sich entbinden und die Nachbarschaft, namentlich auch nach der Tiefe hin, noch etwas beeinflussen können.

Beim Versprühen der Lösung eines Gases in einem in obiger Form präparirten Raume wird überhaupt der Fall eintreten, dass während der Sprühung selbst, wie auch in der Zeit, für die die Nebel den Raum noch schwebend erfüllen, das Gas nicht in seiner Gesammtmenge mit den Nebeln in Verbindung bleibt. Es wird zu einem gewissen Theil sich aus den Wassertheilchen entbinden und selbständig als Gas den Raum erfüllen, ebenso wie gasförmiger Wasserdampf ausser den Nebeln im ganzen Raum noch vorhanden ist, ein Umstand, der nur die Wirkung im Desinfectionseffect erhöhen wird.

Die theoretischen Bedingungen einer so gearteten Ausführung einer Desinfection wären also im höchsten Grade rationelle. Die praktische Durchführung, namentlich dann, wenn auch noch Vorsorge getroffen wird, dass die Verstäubung in möglichst kurzer Zeit und unter Erreichung von halbwegs starken Circulationsströmungen der Gase eintritt, wird sicherlich eine kräftige Abtödtung der Bacterien und deren Kulturen im Raume herbeiführen. Es steht der Methode jedoch das Hinderniss im Wege, dass übergrosse Wassermengen nöthig sind, um diesen Grad der gewünschten Vollkommenheit in der Durchfeuchtung zu erzielen.

In der Erkenntniss dieses Mangels ist in der Ausführbarkeit der Methode nach demselben Princip schon die Lösung eines besseren Modus gegeben. Setzt man der Desinfectionsflüssigkeit vor dem Verstäuben ein Mittel zu, welches die Trennung des gasförmigen und in Wasser gelösten Antisep-

ticums während und nach der Verstäubung eben vom Wasser verhindert, so wird auch hier der Verstäubungsnebel möglichst dauernd dieselbe procentische Zusammensetzung zeigen, wie sie die ursprüngliche, noch nicht verstäubte Lösung hatte. Die Nebel werden auch hier zuerst die Luft keimfrei machen und sich dann auf die Flächen niederlassen. Je hochprocentiger die Lösung genommen wird, desto hochprocentigere Nebel kommen zur Wirksamkeit. Solche Zusätze werden für Wasser im Allgemeinen die hygroskopischen Körper sein, solche mischen sich in jedem Verhältniss mit diesem. Ist ihre Menge als Zusatz gross, so wird die Verdunstung des Wassers ganz gehindert. Ist sie geringer, so wird dieselbe doch immer nur bis zu einem gewissen Grad statthaben können, die Verstäubungsnebel werden auf keinen Fall jedoch durch Verdunstung ganz in Wasserdampf und Antisepticum sich auflösen. Nun sind freilich für die Praxis nicht alle hygroskopischen Körper zur Erfüllung dieses Zweckes geeignet, wie früher schon erwähnt wurde, dagegen findet sich im Glycerin ein in jeder Hinsicht passendes Medium. Die Mischungsverhältnisse, die für die Lösung am besten sich ergeben haben, sind 30% Formaldehyd, 10% Glycerin und 60% Wasser. Bei der Verstäubung trennt sich Formaldehyd immer noch reichlich genug von der Glycerinwassermischung, um den Raum neben der Nebelerfüllung reichlich auch noch mit Formaldehydgas zu schwängern. Es liegen somit die Bedingungen für eine rationelle Desinfection bedeutend günstiger als bei den bis jetzt üblichen Ausführungen solcher, aber auch beträchtlich einfacher, als sie in der oben gegebenen Schilderung bei Benutzung von reichlichen Mengen Wasserdampfes erreicht wird. Man könnte meinen, dass die Durchdringung der Gegenstände mit Wasser und Glycerin einige unbequeme, vielleicht sogar nachtheilige Wirkungen in sich schlösse, aber selbst bei so grossen Mengen von Desinfectionsflüssigkeiten, wie sie in der ersten Abhandlung[1]) angegeben sind, haben sich solche in praxi dennoch nicht herausgestellt. Die Vertheilung des Wassers ist eine gleichmässige und auf die grosse Fläche des Raumes sich so erstreckende, dass eine einzige Verdunstungsoberfläche gegeben

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 197.

ist, wodurch bei Lüftung des Zimmers in kurzer Zeit ein Verschwinden des freiliegenden, resp. in den Oberflächen (z. B. Tapeten) eingesaugten Wassers eintritt. Die Menge des Glycerins ist durch die Ausbreitung so gering pro Quadratcentimeter, wie auch durch Berechnung sofort klar wird, dass bei einmaliger, aber auch bei rasch wiederholter Desinfection des Zimmers mit dazwischenliegender Lüftung Flüssigkeitsspuren sich nicht unangenehm bemerkbar machen. Bei unseren vielfach wiederholten erstmaligen Versuchen, bei denen, wie angegeben, 1 Kilogrm. Glycoformal auf 15 Cbm. Raum verstäubt wurden, konnte an Kleidungsstücken, z. B. an einer dicken Winterweste, die gegen 10 Mal den Glycoformaldämpfen während der Desinfection und dann für wenige Stunden der Luft ausgesetzt war, nicht einmal das Gefühl einer Benässung wahrgenommen werden. Diese Weste wurde dann auch dauernd weiter getragen und machte sich hierbei nicht der geringste Uebelstand bemerkbar. Es litt auch hierbei weder der Stoff noch die Farbe. Diese Indifferenz ist bei den bis jetzt ausgeführten Desinfectionsversuchen mit Formaldehyd allgemein constatirt worden. Der Zusatz von Glycerin als neutraler Körper kann in dieser Hinsicht gleichfalls keine Wirkungen ausüben.

Uebrigens bleibt die Möglichkeit, dass das Glycerin mit dem Formaldehyd sich additionell vereinigt, vorläufig noch eine offene Frage. Es ist ein solches Verhalten durchaus nicht unwahrscheinlich. Aldehyde im Allgemeinen sind ja zu Additionsreactionen sehr geneigt, und speciell beim Formaldehyd ist die chemische Activität ganz besonders ausgeprägt. Nicht allein dass er für sich schon ohne Vermittelung chemischer Agentien sich zu polymeren Modificationen umlagert, er bildet auch mit Leichtigkeit höhere Condensationsprodukte. Es sei nur erinnert an die Synthese der α-Acrose, der racemischen Fructose oder auch der Formose etc., welche durch Einfluss von alkalischen Mitteln gebildet werden. Nach der neueren Anschauung liegt in der conc. wässrigen Lösung des Formaldehyds neben darin vorhandenem polymerem Aldehyd auch das Mono- und Dihydrat desselben vor, welches sich erst beim völligen Eindampfen der Lösung zum festen Anhydrid, zu dem Paraformaldehyd, der wiederum in Wasser löslich ist, umwandelt.

Es ist sicher leicht möglich, dass sich der Formaldehyd ebenso wie mit Wasser auch mit anderen hydroxylhaltigen, reactionsfähigen Körpern umsetzt, wofür theilweise auch Repräsentanten solcher Umsetzungen wirklich bekannt sind. Es bilden sich dabei alkoholartige Körper. Das Glycerin, welches in seinem Molekül mit reactionsfähigen Hydroxylgruppen so reich versehen ist, kann sich ganz ähnlich verhalten, wie Wasser selbst. Auf Grund derartiger Speculationen, die empirisches Material als Stütze haben, ist die Anschauung, dass das Glycerin mit dem Formaldehyd eine additionelle Verbindung eingeht, durchaus gerechtfertigt.

Wir sprechen dieser Verbindung einen ziemlichen desinfectorischen Werth zu, da wir durch die Erfahrung, die wir mit Hülfe der Glycoformalmethode gesammelt haben, hierzu gedrängt werden. Bei der Wirkung des Glycoformals auf Keime und Sporen würde diese Verbindung als solche zur Wirksamkeit kommen. Es bleibt auch die Möglichkeit offen, dass das betreffende Additionsprodukt sich in Berührung mit Eiweiss, zu dem Formaldehyd eine ausgesprochene Affinität besitzt, wieder spaltet und dieser gleichsam im status nascens reagiren könnte, resp. würde.

Lässt man übrigens Glycerin, welches mit gewissen Mengen einer conc. Formaldehydlösung versetzt worden ist, in verschlossenen Gefässen längere Zeit stehen, so nimmt der Geruch dieser Mischung nach Formaldehyd allmählich ab, welcher Umstand als rein äusserlicher Beweis für unsere hypothetische Annahme dienen kann.

Als wesentlich ist früher schon bezeichnet worden, dass die Desinfectionsmittel in möglichst kurzer Zeit in dem Raume vertheilt werden. Steht ein sehr kräftig wirkendes Desinfectionsmittel, wie es für unsere Zwecke das Glycoformal repräsentirt, zur Verfügung, so hat dieser Umstand den für die Praxis so sehr wichtigen Vortheil für sich, dass die Zeitdauer einer einzelnen Desinfection möglichst kurz gehalten werden kann. Die bis jetzt im Gebrauch befindlichen rechnen mit 8—24 Stunden Dauer. Um für so lange Zeit das gasförmige Desinficiens im Raume zu erhalten, ist es natürlich nothwendig, den Raum hermetisch abzuschliessen, damit die Gase nicht abströmen können, und der Wirkungsgrad des Mittels herunter-

gedrückt und die Desinfection illusorisch wird. In der Praxis erzielt man dieses dadurch, dass man Thüren und Fenster an ihren Spalten durch Aufkleben von breiten Papierstreifen abschliesst. Lässt man grosse Mengen des Desinfectionsmittels in kürzester Zeit in den Raum eintreten, so wird man, vorausgesetzt, dass die Bedingungen der Methode so günstig liegen, wie hier bei uns, also von Anfang an einen vom Desinfectionsmittel erfüllten Raum vor sich haben. Sollte vom Desinficiens dann wirklich in der kurzen Dauer der Durchführung der Desinfection auch etwas abströmen, so hält sich sicherlich doch diese Menge in bestimmten Grenzen. Damit soll freilich nicht gesagt sein, dass grössere Oeffnungen verdeckt werden müssen; eine zerbrochene Fensterscheibe, offenstehende Ofenthüren werden auch in einem Zeitraum von wenigen Stunden beträchtliche Mengen entweichen lassen. Der Mühe, solche und ähnliche Umstände zu beachten, wird man sich nicht entziehen können. Thüren, die sich gesenkt haben und recht klaffende Spalten zeigen, ein Fall, der in der Praxis recht häufig ist, sind gleichfalls mit nassen oder trocknen Tüchern zu verlegen. Selbst die Thürschlösser zu verstopfen ist vortheilhaft, aber alle die erwähnten und ähnlichen Fälle sind mit den einfachsten Mitteln zu beseitigen. Auf jeden Fall sind solche Vorkehrungen geradezu selbstverständlich, aber die Beachtung derselben mit weniger Mühe verbunden, als sie ein hermetischer Abschluss erfordert. Solche Vorkehrungen wird man, möge geradezu eine ideale Desinfectionsmethode vorliegen, immer beobachten müssen.

Der Lingner'sche Apparat (s. Abbild. S. 521) erlaubt nun thatsächlich, dass der Raum in einem Zeitminimum mit Glycoformal angefüllt wird.

Der Apparat genügt im Allgemeinen, um einen Raum von 80 Cbm. Inhalt zu desinficiren, für grössere Räumlichkeiten ist für je weitere 80 Cbm. Rauminhalt ein weiterer Apparat aufzustellen. Es benöthigt daher z. B. ein Raum von 81—160 Cbm. Inhalt 2 Apparate etc.

Man wird sich erinnern, dass für die ersten Versuche viel grössere Mengen des Desinfectionsmittels verwendet worden sind. Die Ansprüche, die wir für eine Raumdesinfection ursprünglich stellten, sind sehr scharfe gewesen, auf jeden Fall

solche, die wegen ihrer Schärfe den natürlichen Bedingungen nicht entsprachen.

Wie man sieht, besteht der Apparat aus einem kupfernen Ringkessel *B*, in welchem Wasser durch eine sehr grosse und gespannte Spiritusflamme zum Sieden gebracht wird. Man erreicht so, dass $1^1/_2$ Lit. Wasser in ca. 6 Minuten zum kräftigen Sieden kommen. Der Wasserdampf tritt dann durch Messingröhren in das Resorvoir *A* über, welches aus einem Stück gegossen ist. Es befindet sich in diesem das Glycoformal. Die Oberfläche des Reservoirs zeigte 4 Düsen, die in ihren Rohrvorsätzen bis

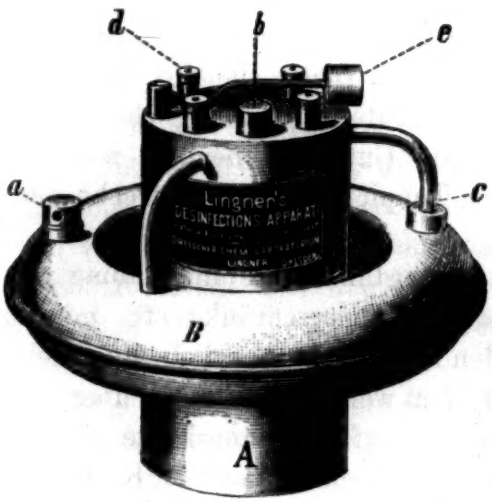


Fig. 1.

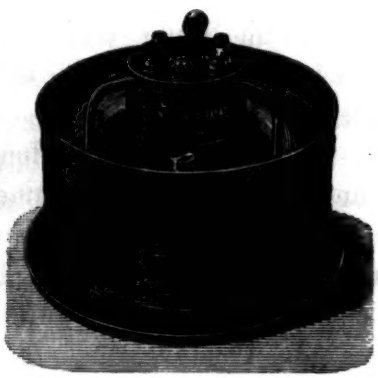


Fig. 2.

nahezu auf den Boden reichen. Die Düsen sind nicht senkrecht angebracht, sondern absichtlich etwas schräg nach aussen gestellt. Ausserdem trägt der Deckel noch das Sicherheitsventil *e*, es sei aber erwähnt, dass der Druck im Apparat auch während der intensivsten Thätigkeit höchstens $^1/_2$ Atmosphäre beträgt, so dass jede Operation, selbst wenn das Sicherheitsventil fehlen würde, ganz ohne Gefahr ist, da die 4 Düsen dem Wasserdampf freien Austritt gewähren. Der in *B* sich entwickelnde Wasserdampf tritt also nach *A* über und drückt dort auf die Oberfläche des Glycoformals, wodurch dieses durch die Rohransätze der 4 Düsen nach oben und aussen gepresst wird. Das Glycoformal würde in Form von Flüssigkeitsstrahlen aus den Düsen austreten. Bevor dieses jedoch passiren kann, sucht gleichzeitig eine ziemliche Menge des gespannten

Dampfes durch dieselben einen Ausweg. Bei der Gelegenheit wird das Glycoformal zu feinstem Nebel aufgelöst und mit kräftiger Gewalt hinaus geschleudert. 10 Minuten nachdem der Apparat seine Thätigkeit begonnen hat, ist ein Zimmer von 80 Cbm. Rauminhalt so mit Glycoformalnebeln undurchdringlich angefüllt, dass man eine in der Mitte des Zimmers brennende elektrische Glühlampe nicht mehr zu erkennen vermag. Die Thätigkeit des Apparates dauert ca. 15 Minuten. Darnach ist der Spiritus im Brenner erschöpft, das Glycoformal total versprüht und nur im Ringkessel *B* befindet sich noch ein gewisses Residuum von Wasser.

Ist also je nach der Zimmergrösse nur ein Apparat von nöthen, so wird derselbe auf den Boden in die Mitte des Zimmers gestellt — mehrere Apparate werden möglichst gleichmässig im Raum vertheilt. Als Unterlage benutze man ein Stück Linoleum, einen alten Teppich, eine alte Decke oder dergl. mehr.

Die zu desinficirenden Gegenstände, die im Raume vorhanden sind, wie Kommoden, Kleiderschränke etc. müssen offen und von allen Seiten den Dämpfen zugänglich aufgestellt, resp. aufgehängt werden. Decken werden am besten über eine Wäscheschnur gelegt, Matratzen auf die Längskante gestellt, Anzüge, Kleidungsstücke hängt man ebenfalls mittelst Klammern an Leinen auf, die Taschen sind nach aussen umzustülpen, überhaupt selbstverständlich alle Anordnungen so zu treffen, dass der Zutritt des Glycoformals an die Sachen möglichst erleichtert wird. Schmutzige Lumpen innerhalb des Raumes auf diese Weise zu desinficiren, hat natürlich keinen Werth. Man verbrennt sie am besten, überzieht sie mit Glycoformallösung etc. Den Inhalt gefüllter Spucknäpfe wird man gleichfalls durch Zugiessen von eben genannter Lösung unschädlich machen. Sollte man starken Anhäufungen von Schmutz auf dem Boden begegnen, so dürfte es auch hier sowohl angezeigt, wie auch am natürlichsten sein, nach Benässung mit Desinfectionsflüssigkeit durch eine Scheuerbürste etc. freie Bahn zu machen.

Man achte darauf, dass die zu desinficirenden Gegenstände nicht zu dicht an den Apparat herankommen, vielmehr halte man einen Raum mit etwa $^3/_4$ Meter Radius um den Apparat

vollständig frei, damit die durch denselben erzeugte Luftcirculation nicht beschränkt wird. Der Apparat ist in seiner sinngemässen Construction auch nach dieser Richtung hin so eingerichtet, dass durch die schräg nach aussen gehende Stellung der Düsen möglichst viel Luft zwischen denselben mit nach oben gerissen wird, wodurch eine kräftige Durcheinandermischung von Luft und Glycoformalnebeln herbeigeführt wird. Etwa im Zimmer befindliche Kleiderschränke sind auszuräumen und deren Thüren offen zu lassen, Kommodenfächer ziehe man aus und stelle sie auf die Kante. Nachdem auf diese Weise alles zur Desinfection rationell vorbereitet ist, entzündet man die Spiritusflamme unter dem Apparat, warte aber so lange im Zimmer, bis derselbe zu sprühen beginnt. Man überlässt hierauf den Apparat sich selbst. Nach 3 Stunden ist die Desinfection beendet, wir halten vorläufig an diesem Zeitminimum fest, obgleich wir nach einstündiger Einwirkungszeit eine volle Wirkung verzeichnet haben. Durch eine Gasmaske geschützt betritt man den Raum und öffnet die Fenster, oder aber man öffnet die Thür zu einem Nebenraume, in dem eine ordentliche Zugluft herrscht.

Um die Glycoformaldämpfe zu entfernen, bedarf es eines mehrere Stunden anhaltenden gründlichen Lüftens, während welcher Zeit man vortheilhaft im Ofen ein Feuer unterhält. Uebrigens kann der Lüftungsprocess durch Einlassen einer äquivalenten Menge von Ammoniak wesentlich abgekürzt werden. Auf dem Boden des Zimmers schlägt sich von den sich condensirenden Glycoformalnebeln etwas nieder, welcher Niederschlag einfach mit einem Scheuertuch aufgenommen wird.

Eine Frage, die durchaus noch nicht in einem einheitlichen Sinne beantwortet wird, ist die nach den Anforderungen, die man überhaupt an die Wirksamkeit eines Desinfectionsmittels — besonders eines solchen, das man zur Raumdesinfection heranziehen will — stellen soll und darf. In dieser Beziehung gehen die Ansichten unserer hervorragendsten Hygieniker entschieden noch weit auseinander, doch erscheint es wichtig, sich hierüber wenigstens einigermassen zu verständigen. Meist wird in der Allgemeinheit zur Prüfung von Raumdesinfections-

methoden mit Versuchsbedingungen gearbeitet, die keineswegs denen der Praxis entsprechen und die viel leichter zu erfüllen sind, als die Anforderungen, die die Wirklichkeit stellt. Wir rechnen hierzu alle diejenigen Versuche, bei denen die Prüfung auf das bactericide Vermögen einzelnen leicht abtödtbaren Bacterienarten gegenüber gegründet wurde, die man dem bei der Raumdesinfection meist gasförmig verwendeten Desinficiens in Reincultur — an Fäden oder auf Watte oberflächlich angetrocknet — ausgesetzt hat. Das ist, wie wir schon früher betont haben, eine Versuchsanordnung, die wohl bei Laboratoriumsversuchen zur allgemeinen Orientirung über die Wirkung einzelner Körper gut verwerthbar sein dürfte, sich aber zur Beurtheilung der Brauchbarkeit einer Methode für die Wohnungsdesinfection absolut nicht heranziehen lässt. Irrthümer und Trugschlüsse würden das unvermeidliche Resultat einer derartigen Prüfung sein. Wir müssen vielmehr, was die Qualität der bei solchen Untersuchungen zu verwendenden Mikroorganismen anbetrifft, auf der Forderung stehen bleiben, dass gerade die am schwersten abzutödtenden Keime als Testobjecte dienen müssen. An dieser Forderung wird so lange fest zu halten sein, bis es den weiteren Fortschritten der Bacteriologie gelungen ist, die Erreger derjenigen Krankheiten, deren Aetiologie uns bis zur Stunde noch nicht völlig klar ist, deren infectiösen Charakter wir aber deductiv erschliessen können, genau zu erforschen und ausserhalb des menschlichen oder thierischen Organismus zu cultiviren. Erst wenn uns hierüber abgeschlossene Untersuchungen die nöthige Gewissheit gegeben haben, dass die Erreger derjenigen Thier- und Menschenseuchen, die wir noch nicht in ihrem ätiologischen Zusammenhange klar übersehen können, ebenfalls zu den leichter abzutötenden Arten der Bacterien gehören und nicht zu denjenigen, die resistente Dauerformen bilden, können die Grenzen dieser Anforderungen eingeschränkt werden. So lange dies aber nicht der Fall ist, werden wir daran fest halten müssen, dass eine Wohnungsdesinfectionsmethode nur dann als ausreichend zu bezeichnen ist, wenn man mit Hülfe derselben alle Keime — noch abgesehen von der Frage der grösseren oder geringeren Tiefenwirkung — unschädlich zu machen vermag.

Im Princip ist dies z. B. bei der Verwendung des Sublimates

gewährleistet. Man kann durch Abscheuern mit genügend conc. Sublimatlösungen einen glatten Fussboden keimfrei bekommen. Dasselbe leisten auch andere chemische Agentien, vor allem aber ist mit Hülfe thermischer Einwirkung eine derartige absolute Sterilisation zu erzielen. Sind doch die Instrumentenkästen und die Möbel, die wir dem Dampfsterilisationsverfahren aussetzen, nichts anderes als Räume und Flächen, die keimfrei gemacht werden sollen. Von den Methoden, die auf dem Wege der Anfüllung mittelst keimtödtender Gase eine Raumentseuchung herbeizuführen bestrebt waren, hat keine dieses Problem auch nur annähernd zu lösen vermocht, wohl auch nur an diese Möglichkeit gedacht. Und doch scheint es uns unerlässlich, bei der Empfehlung einer Wohnungsdesinfectionsmethode darauf zu bestehen, dass alle bisher bekannten Mikroorganismen auch durch dieselbe vernichtet werden können.

Ein überaus einfaches Verfahren, um zunächst sich in dieser Beziehung zu orientiren, besteht darin, dass man, nachdem die Desinfection vorschriftsmässig beendet ist, mit einem sterilen Wattebäuschchen über den Boden und über die Wände des Zimmers fährt und diesen Wattebausch dann in Bouillon einbringt. Verfährt man hiernach, nachdem man einen Raum etwa nach der Schering'schen Methode, auch wenn man beträchtlich mehr Paraformaldehydpastillen verwandt hat als die entsprechende Vorschrift angiebt, die angeblich zur genügenden Entseuchung eines Raumes hinreichen soll, so wird man sich in jedem einzelnen Falle überzeugen können, dass in der besäten Bouillon ebenso wie in etwa angelegten Agarculturen eine reichliche Entwicklung der mannigfachsten Keime stattgefunden hat. Wer aber bürgt uns dafür, dass unter diesen zur Entwicklung gelangten und noch mehr unter denjenigen Keimen, die auf den angewandten Nährböden gerade nicht gedeihen, sich solche befinden, die verhängnissvoll werden können? Unsere Forderung lautet daher, dass nur die schwerst abtödtbaren, Dauerform bildenden, Keime bei derartigen Prüfungen in Betracht gezogen werden sollen, und als die sichersten Testmikroorganismen sind diejenigen heranzuziehen, die sich in der Gardenerde und vor allem auch an Kartoffelschalen finden. Eine des öfteren von uns gemachte Erfahrung hat uns z. B. gezeigt, dass es überhaupt nicht gelingt, Milch, welche man mit Kartoffelschalen

verunreinigt hat, durch Kochen im gewöhnlichen Kochtopf steril zu machen, eine Thatsache, die jedem, der sich viel mit Milchsterilisation zu beschäftigen hat, geläufig ist. Beruht doch die Möglichkeit, irgend eine Flüssigkeit, vor allem aber Milch sicher und dauernd zu sterilisiren, darauf, dass man sie vor der Verunreinigung mit solchen Keimen bewahrt. Reinculturen dieser Art von Keimen oder Gartenerde und Kartoffelschalen, was den natürlichen Verhältnissen am besten angepasst ist, soll man als Testobjecte verwenden und die Abtötung dieser als Prämisse setzen, ehe man ein Verfahren als für die Entseuchung menschlicher Wohnungen geeignet empfiehlt. Diese Forderung können wir eben vertreten, nachdem es uns gelungen ist, zu zeigen, dass man einer solchen auch thatsächlich gerecht werden kann.

Wie wir bereits berichtet haben, vermag die von uns beschriebene Glycoformalmethode dies zu leisten. Zwei Einwendungen mag dabei gleich von vornherein begegnet werden. Erstlich könnte Jemand meinen, dieses Postulat, dass alle Keime zu tödten seien, wäre von uns erst aufgestellt worden, nachdem wir zu der Ueberzeugung gekommen waren, dass es durch unsere Methode auch erfüllt werden könne. Diese Ansicht wäre irrig. Wir sind von vornherein bei unseren Studien über Wohnungsdesinfection hiervon ausgegangen, und erst als wir uns überzeugt hatten, dass mit der blossen Anfüllung des Raumes mit Formaldehyd nach Schering's Methode nicht Genügendes zu erreichen ist, sind wir zur Erforschung der hierbei mitspielenden weiteren Momente übergegangen und so zur Ausarbeitung unserer neuen Glycoformalmethode gelangt. Ein zweiter Einwand, der freilich ebenso geringes Vertrauen auf unsere Arbeitsweise verrathen würde und ebenso grundlos wäre, wie der jüngst von Aronson erhobene, könnte etwa sein, dass die mit dem Staube des Bodens, der Wände oder mit Kartoffelschalen angestellten Culturen deshalb steril geblieben sind, weil Glycoformal direct auf Boden, Wände und Testobjecte gekommen sei und nun von uns nicht entfernt worden und so ein Wachsthumshinderniss abgegeben habe. Nun ist es allerdings richtig, dass alle Flächen im Raume bei Anwendung unserer Desinfectionsmethode sich mit einem feinsten Ueberzug von Glycoformal überziehen. Das ist aber ein Hauptvortheil, den gerade unser

Verfahren vor allen anderen voraus hat. Das Glycerin haftet eben in dieser feinsten Schicht an allen Gegenständen und führt diesen dadurch das Desinficiens zu. Auch wenn die Testobjecte nicht direct den etwa sich zu Boden senkenden Glycoformalnebeln ausgesetzt sind, wie z. B. wenn man sie unter ein Möbelstück setzt, werden sie dennoch vollkommen steril.

Selbstverständlich ist bei allen Versuchen das überschüssige Glycoformal vor der Anlegung der Controllculturen weggenommen worden. Dreierlei Wege haben wir eingeschlagen, um uns in dieser Beziehung vor Irrthum zu schützen. Erstlich haben wir das Glycoformal mechanisch entfernt, und zwar entweder dadurch, dass wir die Testobjecte mit reichlichen Mengen sterilen Wassers auswuschen oder aber dadurch, dass wir dieselben zunächst in einen Kolben mit Nährbouillon brachten, sie in diesem eine gewisse Zeit liessen, bis alles Glycoformal nach unserer Ansicht ausgelaugt war und sie dann in einen neuen Bouillonkolben nach bestem Abtropfen überführten. Beide Bouillonkolben wurden der weiteren Beobachtung unterworfen, ohne dass in denselben eine Trübung zu bemerken gewesen wäre. Zweitens haben wir das Glycoformal dadurch unwirksam gemacht, dass wir unsere Objecte in verdünntem Ammoniak, das zur Paralysirung des Formaldehyds sicher genügte, ausgespült haben. Auch in diesen Fällen erwiesen sich unsere Abtötungsversuche regelmässig als gelungen, während ein von Hrn. Medicinalrath Hesse durchgeführter Versuch uns darüber Klarheit verschafft hatte, dass Ammoniak allein bei der kurzen Zeitdauer seiner Einwirkung nicht in der Lage ist, die von uns verwandten Testpartikel zu sterilisiren. Endlich haben wir drittens auch versucht, und zwar ebenfalls ohne das Resultat unserer Versuche zu beeinflussen, den Formaldehyd durch Verwendung von Kaliumpermanganat zu zerstören. Wie man sieht, ist somit alles geschehen, um unsere Versuche einwandsfrei hinzustellen, und zwar bereits vor der Bemerkung des Hrn. Aronson in der Berliner medicinischen Gesellschaft, nur dass wir es unterlassen hatten, auf diese doch eigentlich selbstverständlichen Punkte näher einzugehen.

Schwieriger als die naheliegende Entscheidung, welche Art Mikroorganismen man zweckmässig zur Beurtheilung des Werthes einer Desinfectionsmethode heranzuziehen hat, ist die,

in welcher Art man dieselben der Einwirkung des Desinficiens auszusetzen hat. Es fragt sich, ob die einfache Antrockenung an Seidenfäden oder auf Wäschestücken als eine den Bedingungen des täglichen Lebens wirklich entsprechende Form anzusehen ist oder nicht. Schon in unserer früheren Publication haben wir darauf hingewiesen, dass dies unserer Meinung nach nicht der Fall sei, und wir konnten mittheilen, wie uns Herr Medicinalrath Hesse Testobjecte anfertigte, die auch dem höchst sceptischen Beobachter den Eindruck erwecken mussten, dass dieselben die Mikroorganismen jedenfalls nicht in einer Form enthielten, die gesucht günstige, sondern im Gegentheil sehr schwierige Chancen der Vernichtung gewährten. Diese Testobjecte waren in der Weise hergestellt worden, dass Leinewandlappen in Eiweisslösungen getaucht und alsdann mit Gartenerde dick bestreut wurden. Nachher wurde die noch feuchte Leinwand in 4—8facher Lage zusammengelegt und im Brutofen vollständig getrocknet. Es bildet sich somit ein starker trockener Kuchen, in welchem die an der Gartenerde haftenden Keime in einer völligen Hülle von Eiweiss eingebettet sind. Die Verhältnisse, wie sie diese Testobjecte wiedergeben, dürften denen der Praxis am besten entsprechen. Ist in den meisten Fällen doch auch hier das infectiöse Agens durch eingetrocknete thierische Se- und Excrete vor der Einwirkung der Desinficienten geschützt. Man denke nur an das eingetrocknete Sputum oder an Fäcespartikelchen, die an Wäschestücken haften. Natürlich sind derartige inficirte Leinwandstücke äusserst schwer steril zu bekommen. Eine Milch, die mit einem kleinen Stückchen eines derartigen Objectes inficirt worden war, zeigte sich auch, nachdem sie 2 Tage lang hintereinander 2 Stunden lang im Soxhlet gekocht worden war, noch nicht sterilisirt. Obwohl dieselbe auch nach 3 Tagen im Brutofen nicht geronnen war, ergab die Plattencultur das Vorhandensein zahlloser Keime, und zwar lauter sporenhaltiger; ein weiterer Beweis, wie recht Flügge mit seiner Warnung gerade vor denjenigen Mikroorganismen hat, die die Milch nicht zur raschen Gerinnung bringen, die also im Stillen, ohne dem menschlichen Auge ohne weiteres sichtbar zu werden, ihre unheilvolle Thätigkeit entfalten. Diesen Hesse'schen Testobjecten gegenüber zeigen sich aber auch

alle diejenigen Desinficientien als geringer in ihrer Wirksamkeit, d. h. es bedarf bei denselben entweder einer längeren Einwirkung oder einer stärkeren Concentration, als wenn Reinculturen der betreffenden Mikroorganismen verwendet werden, die ihre keimtötende Eigenschaft dem Umstande verdanken, dass sie natives Eiweiss zur Coagulation bringen. Der Formaldehyd jedoch theilt bekanntlich mit den neuerdings von Credé in die Wundbehandlung eingeführten organischen Silbersalzen, sowie vor allem mit dem colloïdalen Silber die Eigenschaft, nicht durch Coagulation, sondern durch eine andere molekulare Beeinflussung, deren eigentliches Wesen zur Zeit noch unaufgeklärt ist, den Untergang des Lebens bei den Mikroorganismen herbeizuführen. Ganz wesentlich unterstützt wird nun bei unserem Desinfectionsverfahren die Thätigkeit des Formaldehyds durch den schon wiederholt betonten Umstand, dass wir für das Vorhandensein genügender Mengen von Wasserdampf sorgen, und dass wir ferner als einen nicht zu unterschätzenden Bundesgenossen auch Glycerin mit an die abzutötenden Keime heranführen. Dieses Glycerin hat allein schon eine gewisse Desinfectionskraft, wie dies neuerdings dadurch eclatant erwiesen worden ist, dass die sich häufig in der Lymphe findenden Keime in kürzerer oder längerer Zeit daraus verschwinden. Des weiteren aber ist Glycerin ein vortreffliches Lösungsmittel für zahlreiche Substanzen, die sich in Wasser nicht oder nur unvollkommen lösen. Es werden somit die Nebel des Glycoformals durch die Gegenwart des Glycerins auch da einzudringen vermögen, wo blosse Wasserdämpfe und gar reines Formaldehydgas verschlossene Pforten finden würden. Wie gesagt, glauben wir durch Verwendung der näher beschriebenen Testobjecte nicht nur uns eine grössere Sicherheit bei der Beurtheilung unseres Verfahrens verschafft, sondern auch für alle anderen Autoren, die sich mit der Wohnungsdesinfectionsfrage beschäftigen, durch Empfehlung dieser Hesse'schen Leinwandtestobjecte ein der Wirklichkeit ziemlich nahe kommendes Probemittel an die Hand gegeben zu haben.

Es fragt sich nun, ob ein Desinfectionsverfahren, das regelmässig diesen Testobjecten gegenüber seine Pflicht und Schuldigkeit erfüllt, als ein genügendes und empfehlenswerthes

zu bezeichnen ist, oder ob man die Anforderungen noch weiter in die Höhe schrauben muss und die Frage der Wohnungsdesinfection noch so lange weiter als eine offenstehende bezeichnen soll, bis man etwas gefunden hat, das noch mehr leistet und etwa überall hindringt, und zwar mit so gewaltiger Penetrationskraft, dass alle in dem Zimmer befindlichen Gegenstände ohne weiteres durchdrungen werden. Aber ist eine derartige Vervollkommnung überhaupt möglich, können wir nach der Lage der Sache eine solche je erwarten? Man soll zwar in dem Verneinen von Möglichkeiten sehr vorsichtig sein, und häufig ist an einem Tage eine Frage befriedigend gelöst worden, die der menschliche Geist für unlöslich gehalten hatte, trotzdem kann man doch mit Sicherheit sagen, dass eine derartige Lösung der uns interessirenden Frage nun zu erwarten ist, nachdem sich unsere gesammten Anschauungen über die in Rede stehenden physikalischen Verhältnisse in grundlegender Weise umgewandelt haben.

In erster Linie wird wohl daran festzuhalten sein, dass keins von allen bislang bekannten Agentien so gut zur Raumdesinfection verwendbar ist, wie ein Körper, der in gasförmigem oder diesem sehr nahestehenden Zustande in Verwendung kommt. Bei unserem Verfahren wirkt das Desinficiens einmal in gasförmigem Zustande, in dem sich stets gewisse Mengen reinen Formaldehyds aus der Glycoformalvereinigung loslösen, ein anderer Theil des Desinficiens wirkt aber gerade in dem Aggregatzustande ein, der auf der Grenze zwischen Gas und Flüssigkeit steht, nämlich in dem des Nebelzustandes. Hierdurch erreichen wir vor der Verwendung eines wahren Gases grosse Vortheile, wie im Vorhergehenden schon auseinandergesetzt worden ist. Mit recht beträchlicher Wucht schleudert der Lingner'sche Apparat die Nebel heraus, sodass sie in einem etwa 5 Meter hohen Zimmer bis an die Decke getrieben und von derselben sogar wieder mit einiger Kraft zurückgestossen werden. In Folge ihrer Schwere fallen die Glycoformalnebel nunmehr langsam zu Boden und werden natürlich alle in der Luft befindlichen Keime mit sich reissen. Es lösen sich aber dabei, wie schon erwähnt, fortgesetzt Theile reinen Formaldehyds aus der Glycoformalverbindung. Diese steigen nach den Gesetzen der Schwere wieder nach oben,

und werden nochmals an allen Stellen des Raumes einwirken können. Andererseits überziehen sich alle Flächen in dem Raume mit einem feinen Hauche des Glycoformals, welches das Bestreben hat, aus dem nebelartigen in den tropfbar flüssigen Aggregatzustand überzugehen. In diesem Momente liegt der Grund, warum es mit Hülfe des Glycoformals möglich ist, recht beträchtliche Tiefenwirkungen zu erzielen, die bei den früheren Verwendungsformen des Formaldehyds ganz ausgeschlossen waren. Es dringt eben das Desinficiens durch alle Poren der Oberflächen hindurch und spaltet dabei freien Formaldehyd ab, der nunmehr noch weiter wirken kann.

Wie tief die sichere Wirkung bei unserem Verfahren ist, ersieht man daraus, dass wir ausnahmslos Kartoffelschalen, die in kleinen Uhrgläschen aufgestellt und mit einer 3 Mm. dicken Schicht Gartenerde bedeckt waren, ebenso vollkommen steril werden sahen, wie die darüber befindliche Gartenerde. Ein weiteres Beispiel für die Penetrationskraft des Glycoformals ist das Folgende: In einem 70 Cbm. grossen Zimmer wurden 4 Lit. Glycoformal vernebelt und 3 Stunden lang einwirken gelassen, in dem Zimmer hing an der Wand ein schwarzer Gehrock, in dessen innerer Brusttasche sich in einem verschlossenen Couvert ein Stück unserer mit Gartenerde besäeten Leinewand, die oben näher beschrieben ist, befand. Die darin enthaltenen Keime sind durch das Desinfectionsverfahren vollkommen abgetötet worden. Man sieht, dass also die physikalischen Gesetze, nach denen die Anfüllung eines Raumes mit einem wirkenden Agens sich vollzieht, in einer vorzüglichen Weise ausgenutzt sind, und es ist nicht zu ersehen, wie es möglich sein sollte, hierin noch weiter vorwärts zu kommen. Theoretisch könnte man etwa nur noch eine Möglichkeit ins Auge fassen, nämlich die, durch Evacuation der Vertheilung der Gase zu Hülfe zu kommen, doch hier dürfte der Weg von der Theorie zur Praxis ein weiter sein. Wir glauben aber, dass eine erhöhte Leistungsfähigkeit für ein der Praxis nützliches Desinfectionsverfahren gar nicht verlangt zu werden braucht. Der von uns erwähnte Versuch mit der Desinfection eines Hesse'schen Testobjectes in verschlossenem Couvert in der inneren Tasche eines Rockes geht schon weit über das hinaus, was gefordert werden muss und nöthig ist. Nur dahin soll unser

Desinficiens sicher und regelmässig dringen, wohin auch Keime durch Menschenhand gebracht werden. In die Ritzen des Fussbodens, in die Poren der Wände, in kleine Fasern, die mit den menschlichen Auswurfsstoffen beschmutzt werden, dahin kommen Keime, und dort in und an diesen für das menschliche Auge nicht ohne weiteres sichtbaren Stellen muss eine gründliche Abtötung mit Hülfe einer Raumdesinfectionsmethode erfolgen. Dagegen wird man solche Sachen, wie Schüsseln mit infectiösem Eiter, grosse Ballen Watte, mit denen man infectiöse Wunden verbunden hatte oder die anderweitig Träger der Infection geworden sein könnten, natürlich zusammenkehren und verbrennen, resp. mit starker Glycoformallösung übergiessen. Penible Reinlichkeit ist überhaupt die Vorbedingung für jedes Desinfectionsverfahren, mag es heissen, wie es will. Wer glaubt, mit irgend einer Desinfectionsmethode über diesen alten Grundsatz der Hygiene hinwegzukommen, wird stets unangenehmen Enttäuschungen ausgesetzt sein. Daher haben wir von vornherein davor gewarnt, die Desinfection durch Laienhände ausführen zu lassen. Nur der Arzt oder von diesem gut geschultes und speciell hierfür ausgebildetes Personal (Desinfectoren) werden in der Lage sein, wirklich Erspriessliches in dieser Hinsicht zu leisten. Die Desinfection in ihrer eminenten Wichtigkeit kann auf andere Weise niemals richtig gehandhabt werden.

Wir müssen noch mit einem Worte auf das vorhin erwähnte Beispiel zurückkommen, in dem wir Testobjecte, die im verschlossenen Couvert in einer Tasche steckten, desinficirt haben. Auch dieses Vorgehen ist nur bei experimentellen Untersuchungen gut zu heissen. Ein gewissenhafter Desinfector würde sorgfältig die Taschen leeren und alles in denselben befindliche, soweit es entbehrlich ist, verbrennen, das andere so ausbreiten, dass es den Dämpfen möglichst zugänglich ist. Daher benutzen wir jetzt im Allgemeinen ein viel geringeres Quantum Glycoformal als früher, da sich ergeben hat, dass das, was wir für nöthig halten, mit 2 Lit. auf 80 Cbm. Rauminhalt zu erzielen ist. Will man die Wirkung im Einzelfalle erhöhen, so wird man eine entsprechend grössere Dosis des Desinficiens verwenden. Auch in dieser Beziehung ist eben nur eine hygienisch geschulte Persönlichkeit, nie aber ein Laie, competent.

In gewissen Fällen wird sicher dieser Desinfectionsbeamte zu entscheiden haben, welche Gegenstände noch im Raum zur Desinfection belassen werden können, weil von diesen noch eine Durchdringung mit dem Desinficiens zu erwarten ist, oder ob der eine oder andere Gegenstand durch Verbrennung, durch Auskochen, durch totale Benässung oder durch die Einwirkung in einem Heissluft- und Wasserdampfsterilisator keimfrei gemacht werden muss.

Auf jeden Fall stehen wir vor der Thatsache, dass wir mit chemischen Mitteln und durch Erfüllung des Raumes mit diesen nicht einfach alles, was sich darin befindet, bis in die tiefsten Stellen keimfrei erhalten. Ein zurecht gemachtes Bett, in dem auf Matratze noch Betttuch und Deckbett liegt, würden eine Tiefenwirkung, um diese Anhäufung von Stoffen zu sterilisiren, verlangen, die unter keinen Umständen selbst in 24 Stunden bei normalen Versuchsverhältnissen, an die wir eben im Raum gebunden sind, erreichbar ist. Grenzen der Tiefenwirkung setzt für die Raumdesinfection leider das unerbittliche Schicksal.

Theoretisch wäre allerdings auch der complicirteste Fall zu bewältigen; was unter den Verhältnissen des gewöhnlichen Luftdrucks nicht zu erzielen ist, könnte immer noch möglich sein, wenn man erst ein Vacuum im Raum erzeugte und dieses durch Einströmenlassen des Desinfectionsgases wieder aufhöbe. Es würde unter solchen Verhältnissen das Mittel dann in alle Poren eindringen und eine ideale Tiefenwirkung zu erzielen sein.

Wenngleich dieser Gedanke, auf den Raum angewandt, auch keine praktische Bedeutung gewinnen wird, weil die physikalischen Hindernisse nicht zu bewältigen sind, so ist es nicht ausgeschlossen, dass dasselbe sich für die Praxis nach einer begrenzten Richtung hin doch fruchtbringend ausnutzen liesse.

Eine Brutstätte für Bacterienkrankheiten bilden die Bibliotheken, namentlich die Leihbibliotheken. Eine Uebertragung durch das Wandern der inficirten Bücher von Hand zu Hand wird hierdurch in der sichersten, fast möchte man sagen, in der elegantesten Weise involvirt, aber diese Massen von aufgestapelten Bänden gründlichst zu desinficiren, ist sicher eine der mühsamsten und unzuverlässigsten Arbeiten. Einzelne

Bücher bieten wenig Hinderniss in ihrer Desinficirbarkeit, sie können mit geringer Mühe den Desinfectionsgasen zugänglich gemacht werden, indem man dieselben mit den Rücken nach oben auf den Längskanten des Einbandes dachförmig aufstellt, so dass die Blätter der Bücher unter sich Zwischenraum haben.

Ein zusammengeschlagenes Buch dagegen, dessen Seiten gut auf einander passen, kann man ruhig mit einer zugekorkten Flasche vergleichen. In dieser letzteren befindliche Culturen werden durch aussen herum strömende Gase natürlich nicht beeinflusst, in zusammengepressten Büchern wird ebenso wenig irgend welches Gas eindringen. Die Bücherbestände einer grösseren Bibliothek aber ausbreiten und die einzelnen Werke so auflegen zu müssen, dass die Seiten den Durchgang der Gase gestatten, stellt eine kaum zu bewältigende Arbeit vor. Mit Hülfe der thermischen Methode Bücher desinficiren zu wollen, würde wohl häufig deren Untergang bedeuten. Vielleicht liesse sich nun hier der oben angeführte Gedanke der Desinfection im Vacuum heranziehen, das Aufschichten der Bücher in einem hierzu geeigneten, den äusseren Luftdruck aushaltenden Apparat wäre nicht allzu umständlich und zeitraubend, die Evacuirung in einem mit Büchern ausgefüllten Apparat auch mit Menschenkraft relativ leicht ausführbar. Wird nun, nachdem das Vacuum erzielt ist, das gasförmige Desinfectionsmittel, z. B. Formaldehyd eingelassen, so wird es durch den äusseren Luftdruck an jede Stelle der Luftleere, d. h. nicht nur zwischen die Blätter, sondern auch in das Papier selbst, welches porös ist, hineingepresst.

Wenn es auch erwünscht wäre, in der einfachsten Weise ohne viel Mühe und Arbeit und in kürzester Zeit einfach alles desinficiren zu können, so sind der Erfüllung dieses Wunsches unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg gelegt.

Es fehlte uns bis jetzt vor allem eine absolut sicher wirkende Raumdesinfectionsmethode.

Die bisherigen Verfahren erfüllten dieses Postulat nicht.

Ohne Zweifel kommt der Erfüllung der auf eine Raumdesinfection gerichteten Wünsche die Glycoformalmethode am nächsten.

Dresden, im Juli 1898.

XXVIII. Zur Kenntniss des p-Amidobenzaldehyds;

von

R. Walther und **W. Bretschneider.**

(II. Abhandlung.[1])

Die chemischen Fabriken von Kalle & Co. in Biebrich haben sich durch D.R.P. Nr. 89244 ein Verfahren zur Herstellung von Nitro-p-amidobenzaldehyd schützen lassen.

Da sich in der Patentschrift keinerlei Angabe über die Stellung der Nitrogruppe findet, versuchten wir dieselbe zu ermitteln. Zu diesem Zwecke stellten wir besagten Körper her, indem wir uns genau an die weiter unten folgende Vorschrift hielten. Grundgedanke derselben ist die Nitrirung des p-Amidobenzaldehyds in Form der leicht spaltbaren Substitutionsprodukte desselben nach der Formel:

$$\underset{(4)}{NH_2}—C_6H_4 . \underset{(1)}{CH} : NR$$

Patent-Vorschrift.

„19,6 Kgrm. p-Amidobenzylidenanilin werden in 200 Kgrm. Schwefelsäure von 60° B. gelöst, die Temperatur darf dabei auf 30°—40° steigen, ohne dass dadurch eine Spaltung der Verbindung erfolgt. In dieser Lösung lässt man unter Kühlung 50,4 Kgrm. Mischsäure von 25% HNO_3 einlaufen, wobei die Temperatur nicht über 5°—6° steigen soll; die dunkelbraune Lösung wird nach vollendeter Nitrirung in Eiswasser angerührt. Dabei scheidet sich der neue Aldehyd in gelben Flocken aus, welche abfiltrirt, ausgewaschen, gepresst und getrocknet werden. Nach obigem Verfahren dargestellt, bildet der Nitroamidobenzaldehyd ein gelbes, krystallinisches Pulver. Umkrystallisirbar aus Aceton oder Alkohol, reingelbe, lange Spiesse. Schmelzp. 170°.

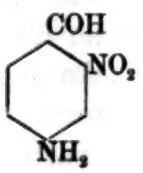
Die Analyse ergab Zahlen, welche für Austritt von 1 Mol. H_2O aus 1 Mol. Nitroamidobenzaldehyd sprechen:

$$\left.\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_3COH - H_2O.$$

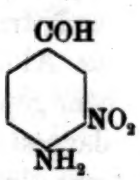
[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 56, 97.

Nicht mehr basisch. Unlöslich fast in verdünnter Mineralsäure und H_2O. Löslich in verdünntem NaOH und Natriumbisulfit. Bildet mit primären, secundären und tertiären aromatischen Basen Leucoverbindungen der Triphenylmethanreihe."

Die Stellung der Nitrogruppe im Molekül ist mit keinem Wort berührt, wie man aus Vorhergehendem ersieht. Es konnte, da es sich um eine Monosubstitution einer p-Verbindung handelte, nur der Eintritt der Nitrogruppe in eine Ortho- oder Metastellung zur Aldehydgruppe in Frage kommen. Der eine oder der andere Körper hat jedoch ein wissenschaftliches Interesse. Der erste:



als ein o-Nitrobenzaldehyd, wäre als Ausgangsmaterial zu wichtigen Umsetzungen willkommen gewesen. In erster Linie zur Synthese eines Amidoindigos, der ohne Zweifel ausgeprägt basischen Charakter gehabt hätte und so ein lösliches Indigoderivat hätte liefern können. Bekanntlich ist das Ausgangsmaterial durch seine äusserst einfache Darstellung aus p-Nitrotoluol mit Kalilauge und Schwefel in Alkohollösung bequem zu erhalten, und würden deshalb die Preisverhältnisse keinen Hemmschuh für die Bearbeitung geboten haben. Der zweite Fall:



würde nach Reduction der Nitrogruppe ein Diamin geliefert haben, das nach Diazotirung und Ueberführung in die Dioxyverbindung (Protocatechualdehyd) Veranlassung zu einigen synthetischen Reactionen hätte geben können. Die Gewinnung von Vanillin wäre allerdings hierbei kaum in Frage gekommen, da bekanntlich die neueren Methoden der Darstellung dieses Körpers schon billiges Handelsprodukt ergeben.

Bei der Darstellung des nitrirten p-Amidobenzaldehyds nach der angeführten Patentvorschrift verlief das Aeusserliche des Processes in der angegebenen Weise. Das mit Eiswasser ausgefällte Produkt wurde wiederholt aus heissem Wasser, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisirt.

Analyse:

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$:	Berechnet für $C_7H_4N_2O_2$ (Anhydrid):
	1.	2.
C	50,90 %	57,14 %
H	3,03 „	2,04 „
N	16,95 „	19,04 „.

1. 0,1882 Grm. Substanz lieferten 0,2760 Grm. CO_2 u. 0,0416 Grm. H_2O.
2. 0,1956 Grm. Substanz lieferten 0,3001 Grm. CO_2 u. 0,0461 Grm. H_2O.
3. 0,2710 Grm. Substanz lieferten bei 21 ° und 751 Mm. Dr. 47,6 Ccm. N.
4. 0,2030 Grm. Substanz lieferten bei 21 ° und 759 Mm. Dr. 36,2 Ccm. N.

In Procenten also:

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
C	39,99	41,84 %	—	—
H	2,45	2,60 „	—	—
N	—	—	19,75	20,10 %.

Nach diesen Analysenresultaten liegt also weder das Mononitroderivat als solches, noch dessen Anhydrid vor. An und für sich ist überhaupt die Annahme, dass 1 Mol. des Mononitroamidobenzaldehyds intramolekular Wasser abspalten solle, sehr unwahrscheinlich, vielmehr wäre es möglich, dass zwei oder mehr Moleküle unter Anhydrisirung zu einem Complex zusammentreten, wie dies der p-Amidobenzaldehyd thun soll.[1]) Wir haben vielmehr im nitrirten Körper einen Dinitroamidobenzaldehyd vor uns; für diesen berechnet sich:

	Berechnet für $C_7H_5N_3O_5$:	Gefunden: 1.	2.
C	39,81	41,84	39,99 %
H	2,37	2,60	2,45 „
N	19,90	20,01	19,75 „.

Dieser Befund ist nicht überraschend, da die nach der Patentschrift vorgeschriebene Menge HNO_3 reichlich 2 Mol. auf 1 Mol. Aldehyd entspricht. Der Schmelzpunkt des von

[1]) Siehe hierzu dies. Journ. [2] 56, 99 u. 102.

uns erhaltenen Nitrokörpers liegt bei 168°, während der des angeblichen Mononitroproduktes bei 170° liegen soll.

Die weitere Untersuchung dieses Nitrokörpers wurde daraufhin eingestellt.

Darstellung von Oxybenzaldehyd aus p-Amidobenzaldehyd.

Der p-Oxybenzaldehyd musste bis vor Kurzem als ein recht theueres Material angesprochen werden. Der billige Amidobenzaldehyd müsste sich theoretisch sehr gut als Ausgangsmaterial des Oxykörpers ausnützen lassen.

Es wurde versucht, mit Hülfe der Diazoverbindung nach dem Griess'schen Verfahren die Amid- gegen die Phenolgruppe auszutauschen. Anfangs wollten die Versuche, deren Durchführung so leicht erschien, durchaus keine Resultate geben. Es bildeten sich in grossen Mengen dunkelgefärbte, sehr zähe Harze, aus denen merkliche Mengen von p-Oxybenzaldehyd zu isoliren, nicht gelang. Die Aldehydgruppe übt demnach einen starkhemmenden Einfluss auf die Reaction aus. Nach vielen Variationen gelang es in folgender Weise, die Umsetzung mit besserem Endresultat durchzuführen. Bei den verschiedenen Ansätzen variirten aber immerhin die Ausbeuten ziemlich beträchtlich.

Löst man p-Amidobenzaldehyd in 20facher Menge seines Gewichts kochenden Wassers, das mit reichlich 2 Mol. HCl versetzt worden ist, so erhält man eine vollkommen klare, orangefarbene Lösung von salzsaurem p-Amidobenzaldehyd. Lässt man in diese heisse Lösung 1 Mol. $NaNO_2$, in wenig H_2O gelöst, unter Durchrühren hinzufliessen, so geht die Bildung und nachfolgende Zersetzung des Diazo-Amidobenzaldehyds vor sich. Gut ist es, während der Operation von einigen Stückchen Marmor CO_2 entwickeln zu lassen, damit der Kolben durch dieses und durch den entstehenden Stickstoff möglichst luftfrei gehalten wird. Nach Beendigung der Reaction wird filtrirt, wobei auf dem Filter ca. 30% vom Gewicht des Ausgangsmaterials als Schmieren zurückbleiben. Das Filtrat versetzt man am besten mit Natriumbisulfit und engt es bis auf ca. $^1/_3$ seines Volumens ein. Beim Erkalten setzt sich der

gebildete p-Oxybenzaldehyd in seideartigen Krystallen ab, die den richtigen Schmelzpunkt 115°—116° besitzen und sich recht gut aus Wasser unter Zusatz von SO_2 und Thierkohle noch weiter reinigen lassen. Die Ausbeute war bei wiederholten Ansätzen zwar schwankend, hielt sich aber in annehmbaren Grenzen.

Löst man in derselben Weise das salzsaure Salz des p-Amidobenzaldehyds in heissem Wasser unter Zusatz von weiterer HNO_3 (Nitrirung ist hierbei nicht zu befürchten) und behandelt diese Lösung in der Wärme gleichfalls mit $NaNO_2$ in der geschilderten Weise, so bildet sich hierbei die Diazoverbindung und aus dieser durch sofortige Nitrirung der Mononitro-p-oxybenzaldehyd ohne Verharzung. Aus dem sich abkühlenden Filtrat scheidet sich der Körper sofort in gelben Nadeln aus. Die Ausbeute ist sehr hochprocentig. Der Schmelzpunkt des Körpers lag stets bei 131°—133°, während früher 138° gefunden wurde[1]) und in der Litteratur 139°—140,5° angegeben ist. Trotz dieser Schmelzpunktsdifferenzen ist die Identität dieser Körper (erhalten einerseits nach obigem Verfahren, andererseits durch directe Nitrirung von p-Oxybenzaldehyd) nicht ausgeschlossen. Die Versuche, nach der Baeyer'schen Reaction mit Hülfe von Aceton und Natronlauge einen Oxyindigo zu erhalten, schlugen fehl, was die Identitätsannahme berechtigt erscheinen lässt; der Nitro-p-oxybenzaldehyd dürfte also die Constitution C_6H_3(COH (1), NO_2 (3), OH (4)) haben.

Dresden, im Juli 1898.

[1]) Dies. Journ. [2] **56**, 118.

XXIX. Zur Kenntniss des colloïdalen Silbers;

von

A. Lottermoser und E. von Meyer.

(2. Mittheilung.)

In unserer ersten Mitteilung[1]) über colloïdales Silber haben wir die Ergebnisse von Versuchen mitgetheilt, aus denen sich folgern lässt, dass von den Säuren, je nach ihrer Stärke (Affinitätsgrösse), geringere oder grössere Mengen erforderlich sind, um das colloïdale Silber in molekulares umzuwandeln. Die betreffenden Bestimmungen wurden so ausgeführt, dass zu einer abgemessenen Menge Silberlösung von bestimmtem Gehalt die Säure (ebenfalls von bekannter Concentration) tropfenweise, wie bei maassanalytischen Arbeiten, bis zum Eintritt der Endreaction zugefügt wurde. Dabei zeigte es sich, dass — wie schon a. a. O. S. 246 hervorgehoben wurde — die Zeit, während der die Säure einwirkt, von grossem Einfluss auf die Umwandlung des colloïdalen Silbers ist. Damit findet auch die Thatsache ihre Erklärung, dass von einer schwächeren Säure, von der umgekehrt proportional ihrer Affinitätsgrösse mehr gebraucht werden sollte als von der stärkeren, eine merklich geringere Menge, als nach dem Affinitätsverhältniss zu erwarten war, zur Erzielung seiner Umwandlung genügte.

Die gleiche Erscheinung trat noch deutlicher hervor, als Silberlösungen verschiedener Concentration zur Anwendung gelangten.[2]) Auch in diesem Falle hätte bei Anwendung zweifacher Verdünnung die doppelte Menge Säure zur Umwandlung gebraucht werden müssen. Die Dauer der Einwirkung wurde jedoch bei diesen Versuchen nicht berücksichtigt, so dass bei den Reactionen, die viel Säurezusatz erforderten, die zuerst zugefügten Antheile der Säure längere Zeit zur Einwirkung hatten, als die Mengen einer anderen stärkeren Säure, die in kürzerer Zeit zu voller Wirkung gelangten.

Um den Einfluss der Zeit auf die zu untersuchende Umwandlung festzustellen, wurde die Versuchsanordnung in der

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 241.

[2]) A. a. O. S. 244, 245.

Weise geändert, dass zu der Lösung colloïdalen Silbers von bestimmtem Gehalt auf einmal die abgemessene Menge Säure zugefügt, und dann die Zeit beobachtet wurde, welche bis zur völligen Umwandlung des colloïdalen Silbers in unlösliches verging. Bei diesen Versuchen konnte der Endpunkt der Reaction nicht, wie bei den früher mitgetheilten, durch Auslaufenlassen eines Tropfens auf Fliesspapier festgestellt werden. Ziemlich scharf liess sich dieser Punkt dadurch erkennen, dass man einen Tropfen der Lösung auf einer Glasplatte auftrug und durch denselben auf ein weisses Papier blickte. Sobald sich die Ausscheidung feiner Silbertheilchen deutlich bemerken liess, wurde die Zeit notirt. Bei Anwendung verschieden starker Schwefelsäure ($^1/_{10}$-, $^1/_5$-, $^1/_2$-normal) wurden folgende Beobachtungen gemacht. Die ursprüngliche Silberlösung, von der je 5 Ccm. mit 20 resp. 10 Ccm. verdünnt wurden, enthielt in 1 Ccm. 0,0053 Grm. Ag.

I.	II.	III.	IV.
Angewandte Säure	Coll. Silber 5 Ccm. verdünnt mit	Zugesetzte Säure	Zeit der Umwandlung
$^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure (Versuch 1)	20 Ccm. Wasser. Lösung enthielt 0,106 % Ag	3 Ccm.	30 Secunden
		2,8 Ccm.	45 „
			45 „
			45 „
		2,6 Ccm.	55 „
			55 „
			60 „
		2,4 Ccm.	70 „
			65 „
$^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure (Versuch 2)	10 Ccm. Wasser (0,177 % Ag)	1,8 Ccm.	30 Secunden
			35 „
		1,7 Ccm.	40 „
			45 „
		1,6 Ccm.	55 „
			60 „

I.	II.	III.	IV.
Angewandte Säure	Coll. Silber 5 Ccm. verdünnt mit	Zugesetzte Säure	Zeit der Umwandlung
$^1/_5$-norm. Schwefelsäure (Versuch 3)	20 Ccm. Wasser (0,106% Ag)	1,5 Ccm.	30 Secunden
			30 „
		1,4 Ccm.	45 „
			40 „
			40 „
		1,3 Ccm.	50 „
			55 „
		1,2 Ccm.	75 „
			70 „
$^1/_5$-norm. Schwefelsäure (Versuch 4)	10 Ccm. Wasser (0,177% Ag)	1,0 Ccm.	20 Secunden
			20 „
		0,9 Ccm.	30 „
			30 „
		0,8 Ccm.	50 „
$^1/_2$-norm. Schwefelsäure (Versuch 5)	20 Ccm. Wasser (0,106% Ag)	0,6 Ccm.	35 Secunden
			35 „
		0,5 Ccm.	50 „
			55 „
			55 „

Die Versuche lassen die Abhängigkeit der Zeit, welche die untersuchte Umwandlung braucht, von der Säuremenge und der Concentration der Lösungen deutlich erkennen, und zwar eine umgekehrte Proportionalität.

Bei annähernd gleicher Concentration ist um so mehr Zeit zur Umwandlung erforderlich, je weniger Säure vorhanden ist (Versuch 1—5). — Die Mengen der Säure, welche die Umwandlung in der gleichen Zeit herbeiführen, stehen im umgekehrten Verhältniss der Concentration der Lösungen. Ein Blick auf die Tabelle lehrt die Richtigkeit dieses Satzes: So

bewirken bei Versuch 1 3 Ccm. Säure, bei Versuch 2 1,8 Ccm. derselben die Umwandlung der gleichen Silbermenge in gleicher Zeit (30 Secunden), und diese Säuremengen sind der Concentration umgekehrt proportional u. s. f. — Bei Vergleich der Einzelversuche, die zur Umwandlung gleiche Zeiten ergeben haben, wird man diese Proportionalität immer wieder erkennen.

Zur Ergänzung unserer früheren Angaben über die Ausfällung des coll. Silbers durch Schwermetallsalze sei erwähnt, dass sämmtliche, reducirbare Metallchloride Chlorsilber bilden und selbst in Chlorüre übergehen, während ein Theil des Silbers als unlösliches stets abgeschieden wird. Sind beide Lösungen (von coll. Silber und Metallchlorid) stark verdünnt, so tritt oft der Fall ein, dass sich die schwer oder nicht löslichen Chlorüre, sowie das Chlorsilber nicht ausscheiden, sondern in colloïdaler Form bleiben. Namentlich ist dies bei der Wechselwirkung der Lösungen von Quecksilberchlorid und coll. Silber zu beobachten; man erhält dabei das Chlorsilber, sowie das Quecksilberchlorür in colloïdalem Zustande.

In Betreff des colloïdalen Jodsilbers sei bemerkt, dass es sehr geeignet scheint, in manchen Fällen therapeutische Anwendung zu finden, sich dagegen — gleich dem coll. Brom- und Chlorsilber — in der Photographie nicht bewährt hat.

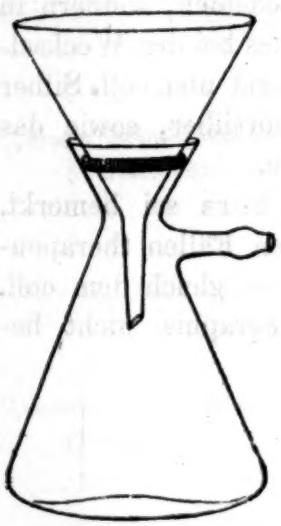
Dresden, im Juli 1898.

Ein neuer Absaugkolben;

von

R. Walther.

Heutzutage trachtet man darnach, die zum chemischen Arbeiten nöthigen Apparate nach dem zeitgemässen Princip zu construiren, dass sie neben der Sicherheit der Handhabung eine möglichst grosse Schnelligkeit des Arbeitens gestatten. Selbst im Laboratorium kann man sich eine Zeitverschwendung nicht mehr erlauben. Es ist verwunderlich, dass die Erfahrung nicht schon längst dazu gedrängt hat, die theilweise noch mangelhafte Form und Einrichtung der bisherigen Absaugkolben umzugestalten. Man erinnere sich nur, wie unhandlich es ist, eine grössere Anzahl von Stopfen für die einzelnen Kolbengrössen zu führen, seien dieselben nun aus Gummi oder aus Kork; abgesehen davon, dass auch hier der Kostenpunkt eine Rolle zu spielen beginnt. Ein Gleiches gilt, wenn man die Anzahl der bisher auf mehrere Kolbengrössen passenden Trichtersorten überblickt. Ferner ist die Unbequemlichkeit des Auswechselns eine ganz erhebliche, falls man sich aus irgend einem Grunde genöthigt sieht, einen andern Trichter aufzusetzen oder das Gefäss zu entleeren.



Zu alledem kommt, dass man noch Apparate vorfindet, die nicht den einfachsten Bedingungen der Stabilität genügen. Mit folgender Neuconstruction ist diesen Uebelständen abgeholfen worden. Beistehende Abbildung veranschaulicht die Form des neu construirten Absaugkolbens.

Jeder derartige „Trichterkolben", sei er gross oder klein, hat als Kolbenhals einen Trichter, dessen Durchmesser bei allen Kolbengrössen der gleiche ist. Auf diesen so gestalteten Kolbenhals wird der eigentliche Trichter aufgelegt, und der dichte Abschluss zwischen beiden durch einen Gummiring, der mit Luft gefüllt ist, herbeigeführt. Es giebt nur

eine Grösse dieser Dichtung, die für alle Grössen dieser „Trichterkolben“ passt, da diese alle eine Grösse im Durchmesser des Trichterhalses zeigen. Es kann dann für jede beliebige Kolbengrösse sofort jeder Trichter benutzt werden. Hierdurch treten die Vortheile dieser „Trichterkolben“ zu Tage: Bequemlichkeit, Wegfall der Auswahl der Kolben als auch der Stopfen; die Schwierigkeit des Heraushebens der Trichter ist umgangen, auch das umständliche Abdrehen des Stopfen vom Trichterhalse fällt fort. Der Gummiring ist so elastisch, dass bei der Verbindung des Kolbens mit der Wasserluftpumpe schon das Eigengewicht des aufgesetzten Trichters ohne Drücken genügt, einen luftdichten Abschluss herbeizuführen. Wenn auch mit der Zeit der Ring zu einem Conus platt gedrückt wird, so bleibt die Dichtung doch noch in der zweckdienlichen Weise erhalten. Um die „Trichterkolben“ im Allgemeinen auch noch möglichst praktisch zu gestalten, ist Rücksicht auf die Form des Kolbenbauches genommen worden. Derselbe ist sehr geräumig und zeigt einen ebenen, ziemlich grossen Boden, wodurch die äussere Form sich vortheilhaft darstellt, zugleich aber der Kolben bei kleinem Umfang grossen Inhalt und grosse Stabilität nach dem Verbinden mit der Luftpumpe aufweist, so dass das bekannte, unangenehme Kippen des Kolbens vermieden wird. Das Absaugrohr ist dünner, als bisher gebräuchlich, ausgezogen, so dass ein leichtes Ueberziehen des Luftpumpenschlauches sich ermöglicht. Aus Gründen der Praxis ist es vortheilhaft, die Rohre der zu den „Trichterkolben“ zu nehmenden Trichter auf ca. 4 Cm. zu verkürzen.

Zu Tage tretende Vortheile der neuen „Trichterkolben“[1]) sind demnach: Bequeme Handhabung verbunden mit Schnelligkeit und Sicherheit; eine angenehme äussere Form; Verbilligung des Arbeitens durch Materialersparniss an Kolben, sowie an Stopfen und vor allem Ersparniss an Zeit, was als das Wichtigste erscheint.

Dresden, im Juni 1898.

[1]) D.R.G. M. 85358. Die Firma: Greiner u. Fridrich in Stützerbach i. Thür. fand sich bereit, die Fabrikation der Trichterkolben zu übernehmen; sie werden von der Firma Richard Diez in Sonneberg i. Thür. in den Handel gebracht.

Ueber Darstellung des β-γ-Diphenylchinoxalins;

von

Tr. Wolff.

Durch Condensation gleicher Moleküle Benzil und o-Phenylendiamin erhielten Hinsberg und König[1]) das β-γ-Diphenylchinoxalin vom Schmelzp. 124° (uncorr.). O. Fischer[2]) gewann es aus Benzoïn und o-Phenylendiamin neben wenig Diphenyldihydrochinoxalin, wenn der Schmelzprocess bei Luftzutritt ausgeführt wurde; der Schmelzpunkt des Diphenylchinoxalins wurde von ihm zu 126° gefunden.

Die Vermuthung, dass auch das salzsaure o-Phenylendiamin sich unter Wasseraustritt und Salzsäureentwicklung mit Benzil condensiren lassen würde, fand durch einen Versuch Bestätigung. Zur Darstellung verfährt man wie folgt:

In ein Oelbad taucht ein von einem Drahtdreieck getragenes, kleines Becherglas, welches salzsaures o-Phenylendiamin und Benzil in gleichen Molekülen enthält; eine gute Mischung der Bestandtheile ist natürlich von Vortheil. Man steigert die Temperatur des Oelbades, bis das in das Reactionsgemisch tauchende Thermometer 105°—110° zeigt. Schon bei Wasserbadtemperatur geht Salzsäure weg, und so entwickelt sich bei den angegebenen Verhältnissen ein gleichmässiger Strom von Salzsäure; wird derselbe schwach, so erhöht man die Temperatur allmählich bis zum Schmelzpunkte des erwarteten Produktes, also bis gegen 125°—126°. Nach Beendigung der Reaction lässt man erkalten und krystallisirt die Schmelze wiederholt aus siedendem Alkohol um. Es resultiren weisse Nadeln, welche den Schmelzp. 125°—126° besitzen.

0,2107 Grm. gaben 18,6 Ccm. N bei 13° und 741 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,93	10,15 %.

Eine annähernde Bestimmung der Ausbeute wurde von Hrn. cand. Kegel ausgeführt; bei Anwendung von 6 Grm. salzsaurem o-Phenylendiamin und der entsprechenden Menge

---

[1]) Ber. 27, 2181. [2]) Das. 24, 720.

Benzil erhielt er ca. 73% der berechneten Ausbeute an Diphenylchinoxalin.

Bezüglich der Differenzen der angegebenen Schmelzpunkte[1]) möchte ich bemerken, dass dieselben wohl durch die Verschiedenheit der Thermometer bedingt wird. Ein Vergleich mit dem Normal-Thermometer ergiebt einen ziemlich glatten Schmelzpunkt von 124,5°; da dasselbe aber bei dieser Temperatur nach dem Prüfungsschein der physikalisch-technischen Reichsanstalt um 0,65° zu hoch anzeigt, ist der Schmelzp. auf 123,85° zu berichtigen. Die nöthige Correction erhöht diese Angabe wieder um 2,36°, so dass man schliesslich den corrigirten Schmelzp. 126,2° erhält.

Dresden, Mai 1898.

Zwei Apparate für den Gebrauch im organisch-chemischen Laboratorium;

von

Tr. Wolff.

Verwendet man bei Schmelzpunktsbestimmungen ein Becherglas mit conc. Schwefelsäure (event. unter Benutzung eines Rührwerkes), so empfiehlt sich der folgende Apparat als Halter für die Schmelzpunktsröhrchen.

An einem metallenem Träger, dessen Enden auf den Rand des Becherglases zu ruhen kommen, ist in der Mitte und senkrecht zu ihm ein runder Metallstab mit Schraubengewinde angebracht; an dieser kleinen Spindel laufen zwei unabhängig von einander verschraubbare Träger für die Schmelzpunktsröhrchen. Der Apparat, aus Messing und vernickelt, hat sich bei längerem Gebrauch genügend bewährt und ist natürlich auch verwendbar, wenn eine andere Flüssigkeit als Schwefelsäure Anwendung findet.

[1]) Vergl. Hinsberg, Ber. 27, 2181.

Der andere Apparat ist ein Exsiccatoren-Einsatz aus Metall; vier Messingplatten sind in Etagen angeordnet, die oberste Platte trägt Oeffnungen für Uhrgläser, während die unteren Abtheilungen zur Aufnahme entsprechend geformter Glasschalen dienen. Der Einsatz besitzt oben einen Bügel, der das Herausnehmen und Transportiren desselben wesentlich erleichtert.

Die Anfertigung beider Apparate ist ausschliesslich der Firma Max Kähler u. Martini, Berlin W., Wilhelmstr. 50, übertragen.

Dresden, Mai 1898.

2 SEP 1898

Geschlossen am 30. Juli 1898.

1898. No. 12.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 57.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1898.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 24 M.